

**Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava**

**Fakulta bezpečnostního inženýrství**

Katedra bezpečnosti práce a procesů

# **Monitorování ekotoxicity nanočástic na bázi uhlíku**

Disertační práce

pro získání akademického titulu „doktor“ ve zkratce „Ph.D.“

<b>Autor:</b>	Ing. Petra Roupcová
<b>Školitel:</b>	doc. Ing. et Ing. Karel Klouda, CSc., Ph.D., M.B.A.
<b>Studijní program:</b>	Požární ochrana a průmyslová bezpečnost
<b>Studijní obor:</b>	Požární ochrana a bezpečnost

**OSTRAVA 2018**



## **Anotace**

ROUPCOVÁ, Petra. *Monitorování ekotoxicity nanočástic na bázi uhlíku*. (Disertační práce). Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, Fakulta bezpečnostního inženýrství, 2018. 149 s.

Výzkum a vývoj nových nanomateriálů patří k hlavním vědním disciplínám 21. století, právě díky jejich unikátním vlastnostem, kdy slouží např. jako vylepšení průmyslových technologií nebo je řadíme mezi nové biomedicínské aplikace. Proto je nezbytné zkoumat jejich vlastnosti, zvláště jejich toxicitu. Disertační práce pojednává o syntetických nanomateriálech rodiny grafenu: grafen oxid, grafen, redukovaný grafen oxid, fullerén, fluorografit, single a multianotrubičky, ekologický uhlík (biochar) a jejich různých hybridních modifikacích se zaměřením na monitorování jejich ekotoxicity.

Úvodní část práce se věnuje objasnění oboru nanotechnologií a jeho historii, jejich obecné charakteristice, také principům a úvodu do toxikologie. Poté následuje představení jednotlivých členů rodiny grafenu, jejich charakteristika dle dostupných měřících technik (SEM, FT-IR, tepelná stabilita produktů apod.) a jejich potencionální aplikační využití. V disertační práci jsou zmíněna omezení, která vznikla při jejím zpracovávání. Experimentální část se zabývá přípravou a charakterizací příslušných nanomateriálů na bázi uhlíku podle dostupné techniky, ukázky jejich aplikačního potenciálu, ale především testováním fytotoxicity u hybridních modifikací rodiny grafenu. Testy byly prováděny na více druzích semen a za různých podmínek. Práce se zaměřuje z hlediska uplatnění našich produktů na jejich četné aplikace, ke kterým jsou představeny experimenty s ukázkami aplikací. V závěru práce je rovněž vedena diskuze k vyhodnocení prováděných testů a z nich učiněných závěrů ve vztahu k posouzení BOZP.

**Klíčová slova:** syntetické nanomateriály; ekotoxicita; grafen oxid; hořčice bílá; aplikace.

## Annotation

ROUPCOVÁ, Petra. *Monitoring of the ecotoxicity of the carbon based nanoparticles*. (Dissertation Thesis). Ostrava: VSB - Technical university of Ostrava, Faculty of Safety Engineering, 2018. 149 p.

Research and development of new nanomaterials is one of the major science disciplines of the 21<sup>st</sup> century, primarily because of its unique properties which can be used, for instance, as an improvement in industrial technologies or among new biomedical applications. It is therefore necessary to examine their properties, especially their toxicity. The dissertation deals with the synthetic nanomaterials of the graphene family: graphene oxide, graphene, reduced graphene oxide, fullerene, fluorine graphite, single and multi-walled carbon nanotubes (SWCNT, MWCNT), ecological carbon (biochar) and their various hybrid modifications with a focus to monitor their ecotoxicity.

The introductory part deals with the clarification and history of nanotechnologies, their general characteristics, principles and introduction to toxicology. The presentation of graphene family members is also included, so are their characteristics according to the available measuring techniques (SEM, FT-IR, thermal stability of products, etc.) and their potential applications. The dissertation thesis mentions the limitations that were created during its processing. The experimental part deals with the preparation and characterization of the relevant carbon-based nanomaterials according to available techniques and demonstration of their application potentials. Though major part of the thesis is testing of phytotoxicity of hybrid modifications of the graphene family with tests being carried out on several species of seeds and under different conditions. The work focuses on the developing of our products to their applications which are presented by experiments with examples of applications. At the end of the thesis, there is also a discussion about the evaluation of the performed tests and the conclusions drawn from them in relation to the assessment of occupational health and safety at work.

**Keywords:** synthetic nanomaterials; ecotoxicity; graphene oxide; white mustard; application.



## **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že jsem celou disertační práci vypracovala samostatně podle pokynů školitele s použitím literatury uvedené v soupisu bibliografických citací v souladu se Studijním řádem.

V souladu s §47 b zákona 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním celé disertační práce prostřednictvím informačního systému VŠB-TU Ostrava umožňujícího dálkový přístup.

Jsem seznámena s tím, že na mou disertační práci se vztahuje zákon 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění, zejména § 60- školní dílo.

Beru na vědomí, že VŠB–TU Ostrava nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřebu VŠB–TU Ostrava (§35 odst. (3) zákona 121/2000 Sb. v platném znění).

Užiji-li disertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti VŠB–TU Ostrava; v tomto případě má VŠB–TU Ostrava právo požadovat ode mne úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše (§60 odst. (3) zákona 121/2000 Sb. v platném znění).

V Ostravě 17. května 2018

Ing. Petra Roupcová

V prvé řadě děkuji svým nejbližším za podporu, trpělivost a laskavé pochopení.

Mé nejvýznamnější a nejdůležitější poděkování patří školiteli doc. Ing. et Ing. Karlu Kloudovi, CSc., Ph.D., M.B.A., za uvedení do vědeckého světa, za cenné rady, starostlivou péči, úžasnou pracovní morálku, ale i za kritické připomínky při zpracovávání disertační práce, bez kterých by poslední tři roky mého života byly příliš obyčejné. Dále děkuji RNDr. Haně Kubátové, Ph.D., za kapku světla a vřelého optimismu během náročnějších chvil doktorského studia. Také děkuji doc. Ing. Tomáši Mackulákovi, Ph.D., za věnovanou péči během času stráveného na STU - Bratislava, rovněž jsem zavázána Ing. Martinu Demčákovi, Ph.D., za umožnění jedinečné zahraniční stáže pod jeho vedením, kterého si velmi vážím. Velmi děkuji Ing. Jiřímu Pavlovskému, Ph.D., za objasnění toxikologických základů, za ochotu a pomoc při uvádění nové laboratoře do chodu. V neposlední řadě děkuji svým kolegům za milou nápomoc, rovněž i celé fakultě FBI za ochotu vždy vyhovět mým požadavkům a potřebám při zpracovávání disertační práce.

Významné poděkování patří fakultám FMMI (Fakulta materiálového inženýrství) a FEI (Fakulta elektřinformatiky), Institutu čistých technologií těžby a užití energetických surovin VŠB-TUO, TU-Liberec. Dále výzkumným organizacím, a to: VÚBP –Praha, SÚCHJO v.v.i, Zdravotní Ústav se sídlem v Ostravě, ČR-HZS TUPO a rovněž těmto podnikům: Sloznaft a.s. Bratislava, Bioúhel s.r.o. Zlín.

## Obsah

Seznam zkratk	9
Úvod	10
1 Rešerše literatury	12
1.1 Nanomateriály- obecné informace	12
1.2 Historie nanočástic	14
1.3 Úvod do toxikologie a její stručná historie	15
1.4 Přírodní toxické látky	17
1.4.1 Přírodní toxiny v rostlinách	17
1.4.2 Vybrané toxiny a jedy hub	18
1.4.3 Vybrané jedy u hub rostoucích v ČR	19
1.4.4 Vybrané živočišné toxiny	19
2 Rodina grafenu a porézního ekologického uhlíku (biochar)	21
2.1 Grafít, fluorografít, grafen oxid (GO), redukovaný grafen GO (rGO), grafen, uhlíkaté nanotrubičky	21
2.2 Využití připravených produktů rodiny grafenu	24
2.3 Biochar	24
3 Přínosy a omezení disertační práce	26
3.1 Úskalí testů fytotoxicity a výběr vhodných semen	26
3.2 Nejasnosti při vyhodnocovaných testů	28
3.3 Nedostatečné přístrojové vybavení	28
4 Experimentální část	29
4.1 Připravené produkty	30
4.2 Různé přípravy GO	30
4.3 Redukce GO-kyselinou askorbovou	32
4.4 Biochar výrobní šarže 4073	34
4.5 Příprava hybridních sloučenin GO-C <sub>60</sub> , GO-CF, GO-Biochar, GO-MWCNT v různých váhových poměrech	36
4.6 Identifikace funkčních skupin pomocí FTIR u hybridních sloučenin	36
4.7 Ukázky snímků řezů hybridními foliemi pomocí SEM	39
4.8 Tepelná stabilita vybraných hybridních fólií	40
5 Ekotoxicita – fytotoxicita	45
5.1 Vycházející předpisy pro stanovení testů ekotoxicity	46
5.2 Ekotoxicita látek skupiny grafenů (fytoxicita)	46
5.3 Výsledky testů semichronické toxicity na různých semenech	47
5.3.1 Testování ekotoxicity uhlíkatých nanofólií na semenech <i>Sinapis Alba</i> L.	48

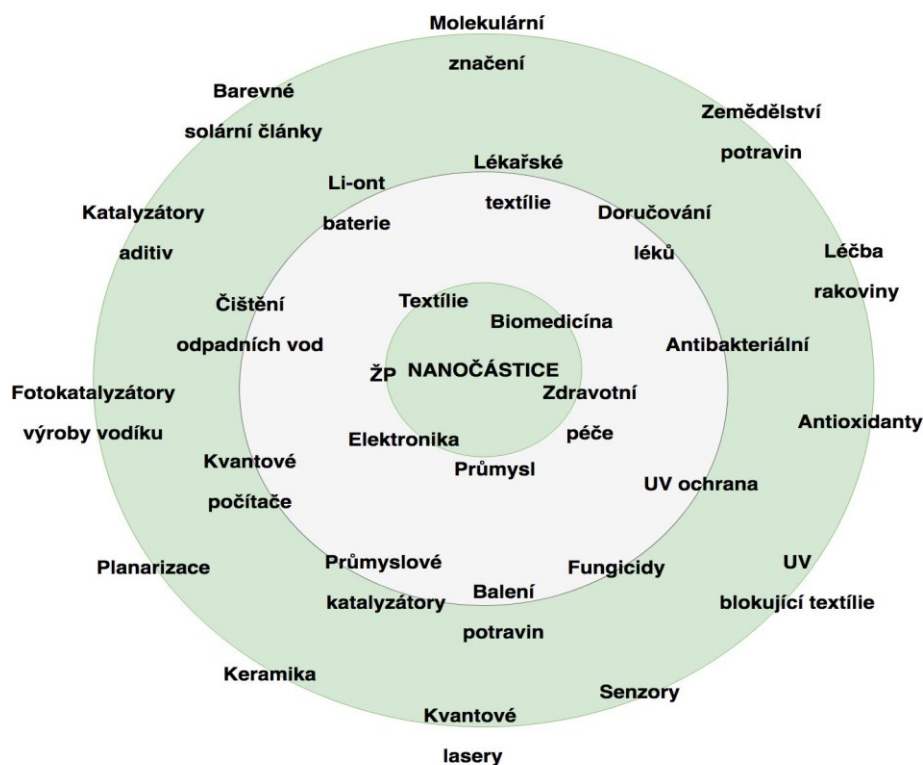
5.3.2	Testování ekotoxicity připravených modifikací biocharu 4073 na semenech <i>Sinapis Alba</i> L.....	48
5.3.3	Testování ekotoxicity biocharu 4073 v půdě a písku.....	53
5.3.4	Testování ekotoxicity u různě připravených a redukovaných GO.....	57
5.3.5	Testování ekotoxicity u připravených kompozitních produktů biochar-MnO <sub>x</sub> 58	
5.4	Testování extraktu ze semen hořčice bílé na fólie látek ze skupiny grafenu....	62
5.5	Výsledky a diskuze .....	63
6	Experimenty vedoucí k přípravě potenciálních komerčních aplikací rodiny grafenu a jeho různých modifikací .....	65
6.1	Biologická aktivita GO a jeho vybraných hybridů .....	65
6.1.1	Bioaktivita .....	65
6.1.2	Antibakteriální aktivita.....	68
6.2	Produkty exfoliace .....	70
6.3	Příprava elektrodového materiálu biochar-MnO <sub>x</sub> .....	75
6.4	Testování adsorpčních vlastností biocharu 4073 .....	82
6.5	Příprava nanokompozitů .....	85
6.6	Příprava laminovaných a sendvičových sloučenin s nanotextíliemi.....	91
6.6.1	Senzory .....	100
6.6.2	Myšlenky k technologii „meltblown“ .....	104
6.7	Příprava kompozitních polymerních sloučenin .....	110
7	Závěr.....	133
	Seznam použité literatury .....	135
	Seznam obrázků.....	144
	Seznam tabulek .....	147
	Publikační činnost autora.....	148

**Seznam zkratek**

<b>NM</b>	nanomateriály
<b>DP</b>	disertační práce
<b>ŽP</b>	životní prostředí
<b>M</b>	kov
<b>WW1</b>	World war one (1. světová válka)
<b>ČOV</b>	čistička odpadních vod
<b>CNS</b>	centrální nervová soustava
<b>RNA</b>	ribonukleová kyselina
<b>DNA</b>	deoxyribonukleová kyselina
<b>ROS</b>	reactive oxygen stress
<b>GO</b>	grafen oxid
<b>SEM</b>	scanning electron microscope
<b>SÚCHJBO v.v.i.</b>	Státní ústav chemické, jaderné a biologické ochrany
<b>VÚBP v.v.i.</b>	Výzkumný ústav bezpečnosti práce
<b>PDMS</b>	polydimethyl siloxan
<b>PVB</b>	polyvinyl butyrál
<b>PCI</b>	polykaprolaktam
<b>PA6</b>	polyamid
<b>PP</b>	polypropylen
<b>NEL</b>	nepolární extrahované látky
<b>CHSK</b>	stanovení chemické spotřeby O <sub>2</sub>

## Úvod

V současném rapidně se rozvíjejícím světě plném nanotechnologií / nanomateriálů / nanočástic se jejich využitím prokázalo, že mohou negativně působit na lidské zdraví a životní prostředí. U nanočástic je totiž vyšší pravděpodobnost jejich škodlivosti než u částic stejných materiálů s konvenční velikostí, protože pronikají např. hlouběji do plic, nebo přímo do buňky organismu, právě díky své unikátní velikosti. Ačkoliv neexistuje univerzita, nebo jiná moderní vědní instituce, která by se jimi momentálně nezabývala, o jejich interakcích s biologickými systémy je stále známo málo, a proto je v této oblasti vědy nezbytný podrobnější výzkum [1]. Nanotechnologie jsou inovační vědní disciplínou, která konstantně roste a získala si zájem široké veřejnosti hned z několika důvodů, jako jsou např. vysoký počet nových materiálů, které vznikají syntetizací, zlepšující se technika pro jejich charakterizaci, ale i různorodé aplikace v široké škále vědních disciplín, které jsou pro snadnější pochopení problematiky disertační práce vyobrazeny na Obrázku 1 [2].



Obrázek 1: Různé aplikace nanomateriálů [2]

Významné vědecké instituce momentálně zaměřují svůj zájem na “nanokompozity” kovů a jejich oxidů připravených z grafen oxidu, které mají velký potenciál ve vědecké a technologické aplikaci, a to pro jejich zajímavé optické a elektrické vlastnosti [3]. Zároveň se jedná o nové materiály s prokázanými fotokatalytickými, adsorpčními a antimikrobiologickými vlastnostmi [4-6] apod., které nabízí škálu nových využití. Dalším uhlíkatým nosičem nanočástic se jeví biochar, materiál získaný pyrolýzou odpadní

biomasy, který má unikátní adsorpční vlastnosti při vychytávání škodlivých látek z odpadních vod [7].

Disertační práce pojednává o problematice, která se zabývá monitorováním ekotoxicity a další charakterizací nanomateriálů odvozených od uhlíku dle dostupné měřicí techniky, latinsky *carbo*, jako je např. grafen oxid (GO) a grafen, a jejich dalšími hybridními modifikacemi s ostatními materiály - biochar, kompozity - oxidy kovů, kompozity s polymery apod. Jejich modifikací se vytvoří unikátní materiály s širokospektrálním využitím, které mohou vést až k průmyslové výrobě vybraných nanotechnologií. Disertační práce tedy spojuje nanomateriály a jejich toxicitu, která je v případě průmyslové výroby významným faktorem pro posouzení bezpečnosti právě nových nanomateriálů.

Hlavním cílem disertační práce bude využití monitorování ekotoxicity založené na metodice OECD ke sledování vlivu uhlíkatých nanomateriálů na životním prostředí, včetně stanovení bezpečnostních úskalí spojených s jejich výrobou a aplikacemi v biologii, elektrotechnice, senzorech, v textilním a v plastikářském průmyslu apod.

K naplnění hlavního cíle disertační práce byly stanoveny následující dílčí cíle:

- příprava a modifikace uhlíkatých sloučenin z rodiny grafenu, mezi které se řadí: grafen oxid, redukovaný grafen oxid (rGO), grafen, vícevrstvý grafen, single a multi nanotrubičky (SWCNT, MWCNT) a fullereny, a rovněž modifikace produktu zelené ekonomiky (biochar);
- zjišťování ekotoxicity pomocí kontaktních testů fytotoxicity u produktů na bázi grafenu a také u biocharu;
- posuzování toxicity u produktů mající potencionální aplikační možnosti jako adsorpční materiály, elektrodový materiál pro superkapacitátory, Li-iont baterie, sluneční elektrody, katalyzátory a fotokatalyzátory a elektrochemické senzory plynů, kovů, biomolekul;
- vyhodnocení a diskuze výsledků fytotoxických testů a posouzení možného dopadu na životní prostředí.

Při zpracovávání disertační práce byly řešeny tři studentské grantové projekty, v rámci kterých se provádí experimenty a měření k získání dosažených výsledků. První úspěšně obhájený projekt číslo SP2016/92 se jmenoval „*Posouzení vlivu na životní prostředí vybranými nanomateriály a produkty tepelné degradace materiálu po styku s vodou z hlediska ekotoxicity*“. Druhý projekt číslo SP2017/95 nesl název „*Příprava nových nanomateriálů na bázi uhlíku a jejich modifikací na kompozity nanokovů pomocí nových cest a monitorování vztahu nanomateriálů k ŽP.*“. Aktuální projekt s číslem SP2018/137 „*Rozvoj aplikačního potenciálu a příprava nových nanomateriálů na bázi uhlíku a jejich modifikací s polymery a dalšími vybranými materiály*“ byl zahájen jako poslední a uzavře tak sérii testování a přípravy nových uhlíkatých nanomateriálů.

## 1 Rešerše literatury

V úvodní kapitole disertační budou vysvětleny základní dostupné informace z oblasti nanomateriálů, rovněž jejich charakteristika a v neposlední řadě vlastnosti, s nimiž vstupují do životního prostředí (ovzduší, půda, voda). Dále je popsána stručná historie nanočástic. Následně je objasněn princip a původ toxikologie, transport toxických látek dle Rozmana a Klaasena, také historie toxikologie jakožto vědního oboru a kapitolu uzavírají přírodní jedy s vybranými příklady.

### 1.1 Nanomateriály- obecné informace

*„There's Plenty of Room at the Bottom“ („Tam dole je spousta místa“), takto byly formulovány na jedné z přednášek výroční schůze Americké společnosti fyziků základní myšlenky tohoto oboru v roce 1959 americkým fyzikem, Richardem Feynmanem, ačkoli tehdy ještě nedošlo k pojmenování budoucího fenoménu vědního oboru [1]. Nařízení Evropské komise 2011/696/EU definuje nanomateriály (NM) takto: „Nanomateriálem se rozumí přírodní materiál, materiál vzniklý jako vedlejší produkt nebo materiál vyrobený obsahující částice v nespoutaném stavu nebo jako agregát či aglomerát, ve kterém je u 50 % nebo více částic ve velikostním rozdělení jeden nebo více vnějších rozměrů v rozmezí velikosti 1 nm - 100 nm“ [8]. Interdisciplinární vědní obor zahrnující klasické vědní obory jako je chemie, fyzika, biochemie, elektronika, kvantová mechanika apod., který se zabývá zkoumáním vlastností, ale především vývojem materiálů o nano-rozměrech, se jmenuje nanotechnologie. NM se chovají specificky, což je způsobeno rozdílnými fyzikálně chemickými vlastnostmi látek, které nejsou u pevných látek stejné na jejich povrchu jako uvnitř materiálu. Po zmenšení částí daného materiálu pod magickou hranici 100 nm, dojde k převaze jeho fyzikálně-chemických vlastností povrchu a částice se začíná chovat, jakoby byla tvořená pouze svým povrchem. Dochází například ke zvýšení chemické reaktivity, což může mít za důsledek změnu toxicity daného materiálu. [9]*

Nanočástice můžeme rozdělit na:

- přírodní (např. sopečná činnost, pyly, lesní požáry);
- antropogenní při průmyslové výrobě (svářeč – obrábění kovu, dřeva, zpracování kamene);
- synteticky vyráběné (laboratorně připravené materiály např. grafen, nanočástice kovu, pigmenty) [9].

Námi vyrobené hybridní produkty, které budou představeny v následující kapitole, řadíme podle jejich velikosti mezi nanočástice. Každý druh nanočástice vedle svého rozměru, který představuje výše uvedená magická hranice, lze popsat a charakterizovat určitým:

- chemickým složením;



- funkčními skupinami na povrchu (hydrofilita, lipofilita);
- tvarem;
- distribučním rozložením velikosti částic;
- hustotou;
- krystalickou strukturou (topografické defekty v uhlíkaté mřížce, např. u grafen oxidu vznik cyklů 5-7, 5-8-5, 6-5, [10];
- zeta potenciálem, schopností agregace, aglomerace, sedimentace.

Toto jsou jejich vlastnosti, s kterými nanočástice vstupují do vnějšího prostředí. Pro ukázkou byl vybrán transport nanočástic v ovzduší, ve vodném a v neposlední řadě půdním prostředí. V ovzduší hraje roli tzv. abiotický faktor vlivu, pod který lze zahrnout teplotu, vlhkost, sanitu, intenzitu slunečního záření, smog, polutanty anorganického a organického původu apod. U vodného prostředí musíme vzít v úvahu fyzikálně-chemickou charakteristiku vodné fáze: spodní voda, povrchová voda, říční a mořská voda, teplota, pH, iontová síla, koncentrace divalentních iontů, koncentrace přírodní organické hmoty a složení sedimentu.

Co ovlivní osud nanočástice ve vodném prostředí:

- hydrofilita povrchu (rozpustnost);
- hydrolyza (oxidace-redukce);
- adsorpce (hraje významnou roli u C-nanočástic) [11];
- agregace;
- heteroagregace;
- přítomnost vodních organismů (bakterie, řasy, prvoci, plankton, larvy, ryby apod.);
- rychlost sedimentace;
- složení sedimentu a jeho reaktivita (adsorpce, redukce fytoextrakty a biologickým materiálem, přítomnost části půdní organické hmoty, přítomnost polutantů – PAU, heteroagregace apod.).

I u půdního prostředí musíme vzít v úvahu jeho fyzikálně-chemickou charakteristiku. Aby půda byla půdou, musí obsahovat tuhou, kapalnou a plynnou fázi. Tuhá fáze (složka) obsahuje minerální podíl (primární a sekundární minerály) různého zrna (dělení podle obsahu frakce 0,01 mm) a organický podíl - půdní organická hmota. Základem této hmoty jsou huminové látky, což jsou směsi polydisperzních sloučenin s vysokou molekulovou hmotností s aromatickou a alifatickou částí s funkčními skupinami  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ , fenolické  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ , N-heterocykly apod. Základní dělení huminových látek je podle rozpustnosti v závislosti na pH. Fulvínové kyseliny jsou rozpustné ve vodě, huminové kyseliny v zásaditém prostředí a humin je nerozpustný. Půdní voda, též nazývaná půdním roztokem, může obsahovat fulvínové kyseliny, fytoextrakty s látkami polyfenolové struktury, glycidy, ionty apod. Díky půdnímu roztoku bude ovlivnění nanočástic obdobné jako v případě vodného prostředí. Co tedy ovlivní osud nanočástic v půdním prostředí:

- hydrofilita a lipofilita povrchu;
- hydrolýza;
- redukce (green redukce látkami z fytoextraktů);
- heteroagrace (jílové půdy);
- přítomnost půdních mikroorganismů a živočichů (bakterie, larvy, žížaly apod.);
- adsorpce ( $\pi$ -vazebné interakce, vodíkové vazby, elektrostatická interakce, acidobázická interakce).

Velmi zjednodušeně lze tedy shrnout transport a osud citovaných C-nanočástic na tři možnosti, které působí samostatně, mohou se prolínat, či mít synergický efekt. A to:

- A. **Modifikace** (hlavní roli zde bude hrát adsorpce).
- B. **Změna složení** (vzájemná reakce funkčních skupin s organickými či anorganickými látkami).
- C. **Degradace** (může být fyzikální, chemická, biologická).

Zůstává otázkou, jakým způsobem se změní následný osud a transport, ale hlavně toxicita C-nanočástic po např. degradaci, či po změně funkčních skupin na povrchu. V našem případě lze předpokládat, že nejméně inertní vůči ŽP bude grafen oxid (GO). Jsou popsány jeho silné adsorpční schopnosti, náchylnost k redukcí (podléhá i tzv. green redukcí) a reaktivita jeho funkčních skupin na C-skeletu [12, 13], náchylnost k fotochemickému rozkladu [13]. Interakce GO s buněčnou membránou může vést k nepřímé toxicitě, tj. zablokování výměny iontů a plynů. Jejich internalizace do buňky může způsobit oxidační stress, poškození DNA (deoxyribonukleová kyselina) a vyvolání mitochondriální disfunkce [14].

## 1.2 Historie nanočástic

Od nepaměti se v přírodě kolem nás nacházely různé nanočástice, např. vznikající při erupcích sopek nebo lesních požárech. Nanočástice rovněž mohou vznikat v průmyslu, a to spalováním fosilních paliv nebo při chemickém rozkladu organických látek. V posledních letech dochází k cílené výrobě NM v laboratorním prostředí, získávané produkty se nazývají ing-nanočástice. Lidé užívali nanočástice již v době, kdy neznali jejich vlastní podstatu např. [1]:

- Lykurgovy unikátní poháry ze 4. století n. l. - při výrobě skláři přimíchávali prášky z kovu;
- lesklý povrch (glazura) keramiky ze 13. - 16. století;
- metalurgie (měděné klasty);
- saze a jejich výroba;
- koloidní roztoky;
- chemická katalýza (zeolity).

Rozměry nanočástic se nachází pod hranicí viditelnosti lidského oka, proto až objevení elektronového mikroskopu v minulém století mělo zcela zásadní význam pro jejich identifikaci. Lidé konečně mohli sledovat detailně strukturu nanočástic, a jejich prostřednictvím identifikovat spousty doposud neznámých unikátních materiálů [9]. Hovoříme o fenoménu konce 20. a počátku 21. století, kterému odpovídá patřičná podpora výzkumných projektů v příslušných oblastech, a proto lze předpokládat, že nanotechnologie budou mít zásadní vliv na světovou ekonomiku. Zainteresované společnosti se nebojí využít i tzv. rizikový kapitál. V Japonsku a USA je vyvážený poměr mezi investicemi z veřejných zdrojů a od soukromých investorů, kdežto v Evropě masivně převládá financování z veřejných zdrojů. Dnes obtížně najdeme oblast, ve které by neprobíhal výzkum NM [1].

### 1.3 Úvod do toxikologie a její stručná historie

První setkání člověka s jedy pochází z dob mnohem dávnějších, než byly první písemné zmínky o jejich existenci. Prudce toxické rostliny, živočichové a také řady produktů mikroorganismů se volně nachází v přírodě. Lidé s nimi zajisté přicházeli do styku a učili se jim tak přirozeně vyhýbat. Etymologický původ slova toxikologie pochází z řeckého slova *toxikón*, které se původně skládá ze dvou slov *toxón* (luk) + *farmakón* (jed) = šípový jed [15].

Člověk se velmi svižně naučil využívat jedovaté látky i jako zbraně, či nástroje k usmrcení např. jedovatými šípky, „traviči“, vykonavatelé soudní moci ve Starověku např. Egypt, Athény, Římané, císař Nero (Locusta a škola travičství). Ve Středověku se v Benátkách provádělo travičství jako státní zakázka. V období renesance byly známé např. rody Bogia, Medici nebo Paracelsius. Během osvícenství nastal rozvoj exaktních věd jako jsou: chemie, fyzika, analytická chemie. 19. století již přineslo základy toxikologie jako moderní vědy, rovněž ale během něj došlo poprvé i ke zneužití toxických látek k bojovým účelům s vyvrcholením během WW1 (1. světová válka) např. yperitu, fosgenu apod. [15]. Během 50. let 20. století jsou již známá rozdělení biotransformační reakce [16].

Principem toxikologie je zkoumání a hledání vysvětlení, jaké změny nastanou v lidském těle, či v jeho orgánech, popřípadě v tkáních nebo přímo v buňkách po vstupu toxické látky do organismu. Dále toxikologie studuje příčiny vzniku homeostáze (biologické rovnováhy v organismu) [16].

Otravu a její projevy lze snadno zaměnit s příznaky obyčejných nemocí. Mezi běžné projevy otravy patří ty od nevolnosti, přes bolest hlavy, poruchy vnímání a trávení, kašláni, slzení, k zástavě dýchání, křečím až po kóma, které vede k smrti. Mezi nespecifické příznaky chronických otrav řadíme např. pokles tělesné hmotnosti nebo u laboratorních zvířat zpomalení jejího nárůstu. Otrava musí být přesně stanovena podle příslušných analytických metod. Existují však i otravy, které se projevují svými specifickými účinky jako je např. otrava způsobená těžkými kovy (Pb, Cd, Hg, As), při které dochází k zbarvení

lemu dásní okolo zubů. Nebo také cyanóza, otrava, kterou vyvolají látky zvané kyanidy ( $\text{CN}^-$ ) a charakterizuje ji namodralé zbarvení kůže [16].

Poškození organismu toxickou látkou může být **vratné** (reversibilní) nebo **nevratné** (ireversibilní). Jak toxická látka prostupuje přes orgány až do tkání, závisí na schopnosti postiženého orgánu se regenerovat. Játra (jaterní buňky) mají významnou regenerační schopnost, oproti tomu nervové buňky regenerují velmi limitovaným způsobem, a proto je většinou každé jejich rozsáhlejší poškození v CNS nevratné [16].

### Akutní a chronická toxicita

Okamžitý účinek jedné dávky nebo vystavení se krátkodobé expozici nazýváme **akutní** otravou, kdežto účinek více dávek, či dlouhodobě trvajícím expozicím se nazývá **chronická** otrava. Akutní toxicita vzniká v důsledku jednorázových dávek, které se podávají úmyslně se smrtelným záměrem, či jako vedlejší účinek léčiv, rovněž mezi skupinu akutních otrav řadíme úniky toxických látek při průmyslových haváriích nebo nehodách. U chronické toxicity se naopak projevují účinky toxických látek až po latentní fázi, a proto se jedná o působení dlouhotrvající. [16]

### Transport toxických látek

Transport toxických látek rozdělili Rozman a Klaasen v roce 1996 do čtyř částí [16]:

- **Vstup toxické látky do organismu, absorpce:**

Látky vstupují do organismu základními způsoby: vstup požitím *per os*, inhalací *inh.*, kůží *per cutam* a do žíly *intra venam*).

- **Distribuce:**

Transport přes buněčné membrány probíhá buď jako filtrace, jako pasivní transport (difuze) nebo aktivní transport (proteinové pumpy). Ukládání toxických látek v organismu probíhá v proteinech krevní plasmy, ledvinách a játrech a kostech), bariéra mezi krví a mozkem (hematoencefalitická bariéra), která chrání centrální nervový systém (CNS) před toxiny „odděluje“ mozek od krve.

- **Biotransformace:**

Chemické přeměny látek v živém organismu se mění biotransformací za pomoci katalyzátorů (enzymů). Během biotransformace se většinou látky, které jsou méně polární, mění na látky hydrofilnější (více toxické na méně toxické – detoxikace, ale jsou i případy, kdy metabolit může být více toxický). Dělíme ji do dvou fází:

- I. fáze (oxidace, redukce, hydrolytické přeměny);
- II. fáze (konjugace s endogenními polárními látkami [sulgát, vybrané aminokyseliny, glutathion]).

#### ▪ Exkrece (vylučování):

Vylučování látek z organismu je úzce spojeno s biotransformací. Nejen vstřebané toxické látky jsou obsaženy ve sekretech vylučovaných z těla. Nejvýznamnější je ale z hlediska vylučování právě exkrece močí. Rovněž tělo vylučuje látky prostřednictvím stolice, také vydechovaným vzduchem a v neposlední řadě přes kůži.

### 1.4 Přírodní toxické látky

Předmětem této podkapitoly práce bude seznámení s přírodními toxiny a jedy různých vybraných původů (bakterie, rostliny a živočichové). S toxiny se setkáváme ve vědních oborech, jako je toxikologie, toxinologie, biologie, farmakologie, biochemie apod [15].

Definovat **jed** je poměrně složitá záležitost, neboť každá látka může v určité dávce a při určitém způsobu podání způsobit otravu či usmrcení živého organismu [15]. **Toxiny** nazýváme extrémně jedovaté produkty látkové výměny živých organismů a jsou hojným zdrojem intoxikací. Intoxikace způsobují cytotoxické peptidy nebo proteiny při vstupu do živočišné buňky. Mezi **biotoxiny** (přírodní toxiny) řadíme mikrobiální toxiny, fytotoxiny, bakteriální toxiny atd. [15]. Za **toxinózu** považujeme stav, onemocnění nebo poškození vlivem toxinu. Kdežto **toxikóza** je již patologický stav (onemocnění) způsobený škodlivou látkou lidskému organismu [15]. **Toxoidem** se rozumí uměle upravený toxin bakterií, který se používá k očkování. Látka, která má zachovanou antogenní strukturu, tzn. je schopna tvořit protilátky, postrádá svoje přirozené škodlivé účinky [15]. Celkové poškození organismu způsobené vstřebáním toxické látky se nazývá **intoxikace** [15]. Princip antidot (protijedy) spočívá v antidotní terapii, ta může být nespecifická, specifická nebo profylaktická. Např. karbamat reverzibilní inhibitor acetylcholin esterázy zabrání irreverzibilní inhibici. Antidota existují jen pro určitá noxa.

#### 1.4.1 Přírodní toxiny v rostlinách

Když vyloučíme nahodilé otravy u lidí (dětí), či záměnu rostlin, existuje možná otrava konzumací např. fazolí a brambor.

**Fazol obecný** (*Phaseolus vulgaris*) obsahuje různá množství toxického lektinu fytohemagglutinu. Nejvíce toxická je fazole červená, viz Obrázek 2 (má nejvyšší obsah zmíněné toxické látky). Na to, abychom se otrávil fazolemi, nám stačí 4 - 5 syrových kousků. Po požití se v následujících hodinách dostaví zvracení a průjem. Léčba není nutná, uzdravení nastává u postižených jedinců podle dávky fazolí, normálně během 3 - 5 hodin. Při vaření je tedy nutné dodržovat tyto zásady: Namočit fazole na minimálně 5 hodin před tepelnou úpravou, vařit je minimálně 10 minut v čisté vodě, nejíst ani lusky, či naklíčené fazole v syrovém stavu, ale vždy tepelně upravené. [15]



Obrázek 2: Fazole červená [15]

#### 1.4.2 Vybrané toxiny a jedy hub

Houby pravé (*Eumycota*) se dělí na **vláknité** houby (*Ascomycotina*) a na houby **vytvářející plodnici** (*Basidiomycotina*). Houby vláknité způsobují újmu na zdraví prostřednictvím mykóz, mykotoxikóz a alergií. Během mykózy je živá tkáň zasažena houbou. Mykotoxikózu způsobují **mykotoxiny**, které se nachází v potravním řetězci velmi často. Houby, které jsou schopny tvořit plodnice, mohou také produkovat toxické metabolity. Tyto látky, jež houby produkují, nazýváme houbové jedy. [15]

##### Toxiny hub vláknitých (*Mikromycet*)

Mikromycety mají neblahé účinky na lidské zdraví a boj proti nim není jednoduchou epidemiologickou záležitostí, nýbrž vyžadují komplexní hygienické, zdravotně-osvětové, organizační a ekonomické opatření zainteresované populace. [15]

Mezi toxiny z této skupiny hub, které mají dopad na zdraví, řadíme mykotoxiny: **námelové alkaloidy** (ergotoxismua – houba infikovaná paličkovici způsobuje nekrózy končetin, horečku sv. Antonína), **aflafatoxiny** (krutí X onemocnění – 100 000 mlád'at uhynulo vlivem těchto toxinů obsažených v krmivu [arašídová mouka]), **Reyeův syndrom** (kontaminované obilí způsobuje tukovou degeneraci jater, zemřelo takto 27 dětí v 70. letech v Keni), penicilovou kyselinu, citrininy (nefrotoxická látka), **rubratoxiny** (napadají olejnatá semena a plody) apod. [15]

##### Jedy hub vytvářející plodnici (*Makromycet*)

Otravy způsobené markomycetami jsou problémem běžných lidí. Často k nim dochází omylem při sběru hub a zaměněním jedlého druhu za jedovatý, či záměrnou konzumací jako experimentování se svým zdravím [15].

Rozdělení otrav způsobených makromycetami [15]:

1. Podle původu a místa působení:
  - a. pravé otravy houbami (požitím jedovatých hub);
  - b. nepravé otravy houbami (požitím jedlých hub, které byly zkažené, či nevhodně upravené).
2. Podle biologické aktivity:
  - a. protoplazmatické jedy (amatoxiny, orelanin;

- b. neurologický efekt (muskarin, psilocybin);
- c. podráždění GIT (gastrointestinální trakt);
- d. disulfiramový efekt (koprin);
- e. nepravé otravy houbami.

#### 1.4.3 Vybrané jedy u hub rostoucích v ČR

**Muchomůrka zelená** (*Amanita phalloides*) obsahuje jed amatoxin. Má zelený klobouk, bílý prsten a pochvu. Způsobuje silnou nauzeu, zvracení, průjem doprovázený bolestmi dutiny břišní, tato fáze trvá cca 24 hodin. Poté následuje ústup symptomů a po pár hodinách dojde k zintenzivnění příznaků, poškození jater a ledvin. Způsobuje úmrtí mezi 4 - 7 dnem (nad 50 %). Jako terapie se provádí výplach žaludku do 36 hodin, dehydratace organismu, elektrolytové dysbalance a doprovodné kontrolní jaterními testy, u velmi vážných otrav je nutná transplantace jater. [15]

**Muchomůrka červená** (*Amanita muscaria*) obsahuje **ibotenovou kyselinu**. Povrch klobouku je červený, žlutý, či oranžový s bílými tečkami, prsten a pochva jsou bílé. Otrava se projevuje od 30 minut do 2 (3) hodin, zvracení se nemusí dostavit, jsou vyvolány závratě, křeče, svalové záchvěvy, které přechází kómatu či deliriu. Pro odstranění toxických agens po požití těchto hub se vyvolá zvracení, požití projímadla či podstoupení výplachu žaludku. Délka rekonvalescence je cca 24 hodin. [15]

**Hnojník inkoustový** (*Coprinus atramentarius*) obsahuje koprin. Má prvně šedý klobouk, bělavé zvoncovité lupeny, později se klobouk mění v černý, produkuje také černé výtrusy. Intoxikace probíhá do 30 minut po vypití alkoholu, po požití hub má otrava nástup až během 3 - 6 dnů. Následuje zčervenání tváří a krku, otok rukou, kovová chuť, bolest srdce doprovázená zvracením a bolestí hlavy. Léčba není při malých otravách nutná, při závažnějších otravách se inhaluje kyslík. [15]

**Lysohlávka kopinatá** (*Psilocybe semilanceata*), produkuje psilocybin. Charakterizuje ji šedo hnědý klobouk s vyniklým hrotem, olivové lupeny, tenký třeň. Intoxikace nabíhá po 60 - 180 minutách. Efekt je obdobný jako u LSD, konzument má příjemnou náladu doprovázenou bezdůvodným smíchem, následují bludy, konečné stádium je spánek. Účinky vyprchají po 6 - 10 hodinách. Léčba se nevyžaduje, při předávkování se užívají anxiolytika. [15]

#### 1.4.4 Vybrané živočišné toxiny

V České republice je nejvíce otrav způsobených požitím mořskými rybami či plody moře. Přesto je důležité zmínit i další typy živočichů, kteří mohou způsobit újmu na zdraví svým bodnutím, kousnutím, či žahnutím apod. Mezi takto nebezpečné tvory řadíme vybrané zástupce z kmene žahavců, měkkýšů, korýšů, pásnic, členovců (pavouci, roztoči, štíři, hmyz (včely, vosy, sršni a mravenci) a strunatců (paryby, ryby, obojživelníci, plazi a ještěři). [15]

Existují dva hlavní typy jedovatých živočichů:

1. skupina **kryptotoxičtí** živočichové (nemají speciální orgán pro výrobu jedu);
2. skupina **ferotoxičtí** živočichové (mají speciální orgán (jedovou žlázu) pro výrobu jedu).

### **Bičíkovci**

Jsou jednobuněční malí živočichové s dvěma bičíky a tělem o velikosti menší než setina milimetru. Toxiny bičíkovců jež řadíme mezi zjištěné původce různých typů intoxikací dělíme na **ciguaterový** typ otravy (způsobený ciguatoxiny), **paralytický** typ otravy (paralytic shell fish poisoning- způsobený požitím korýšů či měkkýšů látkou saxitoxin), **neurotoxický** typ otravy (způsobený brevetoxiny) a v neposlední řadě **průjmový** typ otravy (diarrheic shellfish poisoning, je způsobený požitím měkkýšů a korýšů). Jako další typ otravy máme otravu **čtverzubcovitého** typu, která je způsobena čtverzubcovitými (ryby, které se nafukují - patří v Japonsku ke známe pochoutce, která musí být připravená pouze vysokoškolsky vzdělaným odborníkem), ježikovitými a měsíčnikovitými, kteří produkují **tetrodotoxin**. Intoxikace těmito živočichy způsobuje parastézii, nauzeu, zvracení a průjem. Jako další typ otravy existuje **makrelovitý** typ otravy (scombroid fish poisoning), kterou vyvolá požití makrelovité ryby (neodborně, či špatně skladovaná ryba), tato otrava způsobí u člověka obdobné potíže jako akutní alergická reakce. [15]

### **Žahavci (Cnidaria)**

Žahavců se na světě nachází asi 9–10 tisíc druhů, z čehož ale může necelá stovka z nich nějakým závažným způsobem zranit člověka. Jejich název pochází od jejich schopnosti „žáhnout“ – poranit oběť svými žahavými buňkami (knidocity) a vyvolat tak u ní bolestivou, či následnou smrtelnou reakci. Mezi živočichy s takovou schopností řadíme polypovce, medúzovce a korálnatce. Žahavci jsou většinou dravci, živí se planktony, větší jedinci i rybami. Nejnebezpečnější medúza na světě je australská čtyřhranka (*Chirinex fleckeri*), po jejímž poranění následuje intenzivní bolest, která je doprovázena okamžitými těžkými dechovými obtížemi. Její jed je pro člověka velmi toxický a oběti tedy mohou zemřít během několika minut. Toxická látka, kterou produkují tito živočichové, se nazývá **chironotoxin**, který se vyznačuje neurotoxickými, dermatonekrotizačními, hemolytickými, karditoxickými a cytolytickými účinky. Pokud oběť přestane dýchat, je zapotřebí zahájit okamžité umělé dýchání z plic do plic a také ošetřit rány způsobené žahnutím např. domácím octem, či isopropylalkohlem (na pláži se přímo doporučuje aplikace kaše z písku a mořské vody – nikdy nepolévat místo poranění sladkou vodou) a opatrně se zbavit zbylých chapadel, následuje doléčení kortikoidy po návštěvě lékaře. Při potížích, jako je zvracení, průjem, malátnost a výrazné dýchací problémy, je zapotřebí vyhledat lékařskou pomoc. [15]

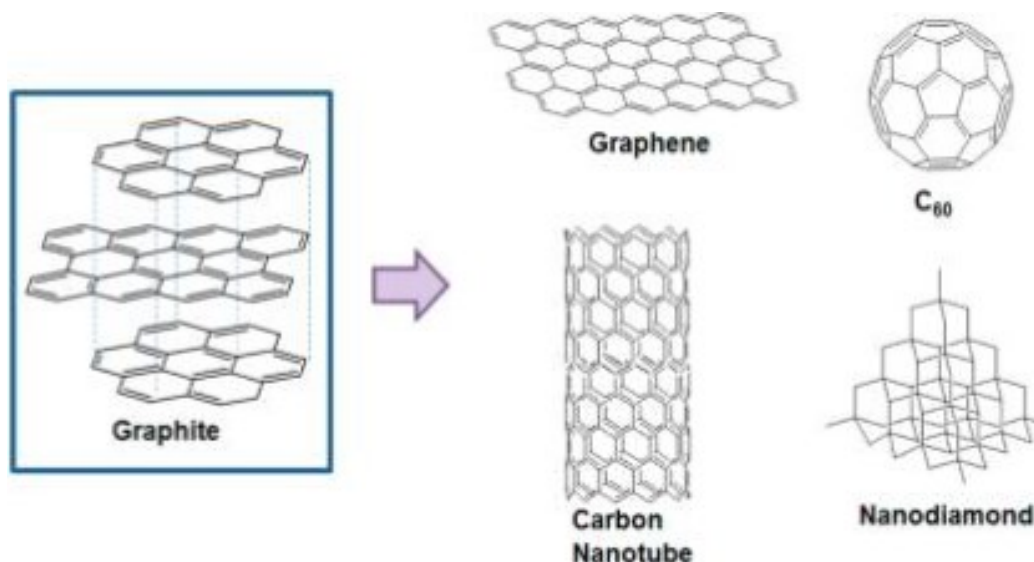


## 2 Rodina grafenu a porézního ekologického uhlíku (biochar)

Následující kapitola představuje jednotlivé členy rodiny grafenu a porézního ekologického uhlíku (biochar), využití připravených produktů a v neposlední řadě obecnou charakteristiku nanočástic. Na Obrázku 3 se nachází vybrané ukázky nanomateriálů odvozené od grafitu.

### 2.1 Grafit, fluorografit, grafen oxid (GO), redukovaný grafen GO (rGO), grafen, uhlíkaté nanotrubičky

Grafit je přírodní vrstevnatá sloučenina s  $sp^2$  hybridizací se vzdáleností mezi vrstvami 3,38 Å. Rovinou vrstvu grafitu tvoří šestičlenné C-cykly (včelí plásky), z této přírodní sloučeniny lze připravit mimo jiné řadu sloučenin s uhlíkatým skeletem. Grafit je možno interkalovat, fluorovat, oxidovat a v neposlední řadě exfoliovat. Interkalace vrstevnatých sloučenin je naopak možná právě a pouze díky mezivrstevným prostorům či štěrbinám u např. alkalických kovů ( $C_8K$ ), těžkých halogenů kovů ( $UF_6$ ). Hybnou silou interkalace je výměna (sdílení) elektronů mezi uhlíkatou vrstvou a interkalovanou látkou. Do tzv. rodiny grafenu, můžeme zařadit: fluorografit, GO, redukovaný grafen oxid (rGO), grafen, vícevrstvý grafen, single a multi nanotrubičky (SWCNT, MWCNT), fullereny ( $C_{60}$ ) a porézní C (biochar). Právě exfoliací grafitu (kulové mletí, sonikace, smykovou silou dynamické kapaliny) se získá grafen (jedna planární vrstva uhlíku) se strukturou mající včelí plátek: -C- šestiúhelníky v rovině. Ten se dá za určitých podmínek dopovat a částečně je tak možno ve skeletu nahradit uhlík N, S, B, P. [17]



Obrázek 3: Různé typy uhlíkatých nanomateriálů na bázi grafitu [18]

Intenzivní fluorací elementárním fluorem za teploty 400 - 500 °C se připraví bílo šedá látka fluorografit (fluorid grafitu)  $CF_{0,8-1,1}$ .

Oxidací grafitu silnými oxidačními činidly se připraví GO, který je prekurzorem pro chemickou přípravu grafenu [19]. GO je sloučenina, která obsahuje na uhlíkatém skeletu hlavní funkční skupiny, jako jsou karboxylové, karbonylové, epoxidické a etherické skupiny a hydroxy- skupiny. Využitím jeho funkčních skupin lze realizovat jeho funkcionalizaci chemickou cestou, a to např. amidací, esterifikací a substitucí. GO je možno i nekovalentně funkcionalizovat např. s biomolekulami, kde se uplatňují interakce typu  $\pi$ - $\pi$ , kationy-  $\pi$ , anion-  $\pi$ , vodíkové můstky. Rovněž slouží jako depozit pro nanočástice kovů a jejich oxidů [20]. Sám může být aplikován jako kompozit do řady polymerů. Toto vše má vliv na využití jeho aplikačních možností, viz kapitola níže. Tato nekovalentní spojení se uplatňují při přípravě kompozitních polymerů biopolymerů, při využití adsorpčních a absorpčních schopností GO [11, 21, 22]. Grafen oxid má unikátní vlastnosti elektronické, magnetické, optické, tepelné [23, 24], je elektrickým izolantem, je hygroskopický a dispergovatelný [25]. Výběrem technologie zpracování lze získat jeho různé modifikace, v suspenzi, kvantové tečky [26-28], fólie, které nachází uplatnění v biologii, elektrotechnice, optice [23] a biomedicině [29, 30], a v neposlední řadě modifikace v podobě vlákna (stříkem suspenze do koagulační lázně [31]).

V publikacích týkajících se oxidace grafitu s cílem získat GO se většinou uvádí, že byla použita metoda dle konkrétních autorů, Hofmann ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ), Tour ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{KMnO}_4$ ), Hummers ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ). Ve všech uvedených metodách je reakčním prostředím koncentrovaná kyselina sírová [32]. Kompletní a aktuální přehled o možnostech dalšího zpracování a využití suspenzí grafen-oxidu dává článek „*A manufacturing perspective on graphene dispersion*“ [33].

GO po oxidaci má na svém uhlíkatém skeletu výše zmíněné kyslíkaté funkční skupiny, které se dají redukovat řadou činidel (metod), které ovlivňují poměr C/O a i rozdílnost v redukováných skupinách, např. hydrazin přednostně redukuje epoxidové skupiny,  $\text{NaBH}_4$  přednostně  $-\text{C}=\text{O}$  a  $-\text{COOH}$ . Nejčastěji používaná redukční činidla jsou hydrazin ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ) [34], tetrahydridoboritan sodný ( $\text{NaBH}_4$ ) [35], kov-kyselina [36], jodovodík ( $\text{HI}$ ), polyfenoly (chynony), polysacharidy, „green redukce“ (zelená redukce) – výtažky (extrakty) z rostlin [35, 37], kyselina askorbová [29], síran železnatý ( $\text{FeSO}_4$ ), Fe-prášek, bakterie [37], jako metody: termální redukce, hydrotermální a elektrochemická redukce [36]. Částečně redukováný grafen oxid se značí rGO a většinou u řady aplikací se využívá kombinace GO/rGO. Redukcí všech kyslíkatých skupin se získá grafen.

V námi publikovaných člancích byla popsána společná oxidace grafitu s  $\text{C}_{60}$ , CF, biocharém, za účelem vytvoření unikátních hybridních produktů při jejich různých váhových poměrech [38, 39]. Tyto syntézy byly také obohaceny o společnou oxidaci grafitu s MWCNT.

Zde jsou uvedeny základní informace o uhlíkatých nanotrubičkách resp. o MWCNT. Strukturu i tvar a vznik uhlíkatých nanotrubiček (CNT) si můžeme představit jako

zabalenou grafenovou rovinu, a to ve směru dvou možných vektorů. Tím se utvoří trubičky se vzájemným uspořádáním šestičlenných C-kruhů do struktury židličkové, cik-cak nebo chirální. Dle počtu zabalení se rozdělují uhlíkaté nanotrubičky na jednostěnné (SWCNT-single walled carbon nanotubes) a víceštěnné (MWCNT-multi walled carbon nanotubes).

Jejich základní příprava je depozice (nanášení) chemických par (metoda CVD) při vysoké teplotě 500 - 900 °C dle organického materiálu, a to za katalýzy kovy [40]. Srolování uhlíkatých plátů lze provést za běžných laboratorních podmínek z grafen oxidu v silně kyselém prostředí v přítomnosti ferocen aldehydu [41]. Povrch uhlíkatých nanotrubiček lze funkcionalizovat, a to za vzniku kovalentních vazeb mezi povrchem nanotrubiček a substituentem, nebo nekovalentně, a to modifikací s makromolekulou (hybrid, kompozit), či fyzikální adsorpci molekul na povrchu nanotrubičky. Mezi reakce umožňující vznik kovalentní vazby na nanotrubičce patří:

- oxidace (může probíhat v roztoku, plynné fázi, v plazmatu);
- halogenace (jodace, bromace, chlorace, fluorace reakcí  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{XeF}_2$ );
- reakce s diazoniovými solemi ( $\text{ArN}^{2+}$ ).

Nekovalentní modifikace nanotrubiček je převážně zajišťována interakcemi  $\pi$ - $\pi$ ,  $\pi$ -stohování, elektronovým přenosem, hydrofobní interakci, jedná se např. o pyrénové deriváty, kompozity s polymery, s biologickými molekulami, DNA, proteiny apod. Mezi tento typ reakcí lze zařadit kompozity grafen (rGO)-MWCNT. Přípravy těchto kompozitů spočívají v tom, že se smísí grafen oxid a MWCNT v určitém hmotnostním poměru, směs se sonikuje a následně redukuje, a to např. hydrazinem [42], síranem železnatým [43], kyselinou askorbovou [44], n-propanolem za působení  $\gamma$  radiace  $^{60}\text{Co}$  [45].

Takto připravené kompozity, rGO-MWCNT mají aplikační využití v superkapacitátorech [45], či po jejich morfologické úpravě, jako ideální adsorbent organických látek, speciálně olejů [46]. Mezi moderními aplikačními využitími uhlíkatých nanotrubiček je jejich schopnost chovat se jako nanoreaktor. V nanoreaktoru, tj. uvnitř uhlíkatých nanotrubiček, se zvýší koncentrace chemických reaktantů, a tím se zvýší reakční rychlost, účinky přenosu náboje se projeví ve snížení volné aktivační energie, uspořádání molekul umožní řídit reakci žádoucím směrem [47]. Elektronový přenos ovlivní i katalytickou aktivitu. Jako katalyzátory jsou často využívány nanočástice kovů [47, 48] (Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Co, Cu), které jsou uvězněny v trubičkách nebo naadsorbovány na uhlíkatém povrchu. Takto byly realizovány řady hydrogenačních reakcí, konverze syntetických plynů, syntéza amoniaku či jeho rozklad, oxidační reakce apod.

V našem případě jsme nemíchali grafen oxid s MWCNT ale provedli jsme společnou oxidaci směsi grafitu a MWCNT klasickou metodou podle Hummerse tak, jak jsme postupovali i v případech grafit- $\text{C}_{60}$ , grafit-CF, grafit-biochar [32].

## 2.2 Využití připravených produktů rodiny grafenu

Sloučeniny GO, grafen, hybridní sloučeniny, kompozity, porézní C (biochar) mají dle rešerše využití v těchto aplikacích [49]:

- adsorpční materiál (absorpční) materiál, ionty kovů, organické polutanty v čistírnách odpadních vod);
- senzory (plynů, kovů, biomolekul);
- akumulace energie – elektrodový materiál na superkapacitátory, – Li-iont baterie, – sluneční kolektory;
- hybridní sloučeniny a kompozity – magnetické kompozity, – ternární kompozity;
- C-katalyzátory;
- C-M (kov), C-MOx-katalyzátory;
- fotochemické katalyzátory (C-TiO<sub>2</sub>);
- environmentální aplikace;
- stavebnictví, diagnostika.

## 2.3 Biochar

Biochar (česky nazývaný biouhel), který rovněž řadíme mezi uhlíkaté nanomateriály, neboť se jedná o porézní uhlíkatý materiál, je produktem pyrolýzy odpadu po fermentačním procesu biomasy [28]. Biomasa může pocházet z pestrých zdrojů, např. hovězí a vepřové mrvy, slámy, slupky z ovoce, rýže, burských ořechů, kukuřice, sóji dřevního odpadu, kalů ČOV apod. Po fermentačním procesu biomasy, který má za cíl výrobu bioplynu, zůstává zbytek tzv. digestát, většinou obsahující část tuhou (separát) a část kapalnou (fugát). Separát lze upravovat pyrolýzou při teplotě 300 - 600 °C za omezeného přístupu vzduchu, či bez něj. Teplota rozkladu může být snížena tzv. hydrotermální pyrolýzou (mokrý pyrolýza), kde je hlavní probíhající reakcí hydrolýza hemicelulózy, celulózy a ligninu vedle následující dekarboxylace, dehydrogenace, aromatizace a kondenzace. Pyrolýzou či hydrotermální pyrolýzou se získá porézní uhlíkatý materiál s kompaktním hydrofobním jádrem, převážně aromatické struktury, opláštěný „skořápkou“, vykazující hydrofilní a chemicky aktivní vlastnosti (povrchové skupiny -OH, -C=O, -C-O-C-, -COOH). Povrch biocharu je možno redukovat (kyselina askorbová), oxidovat (peroxid vodíku), či následně dále upravovat, a tím i měnit jeho vlastnosti [49].

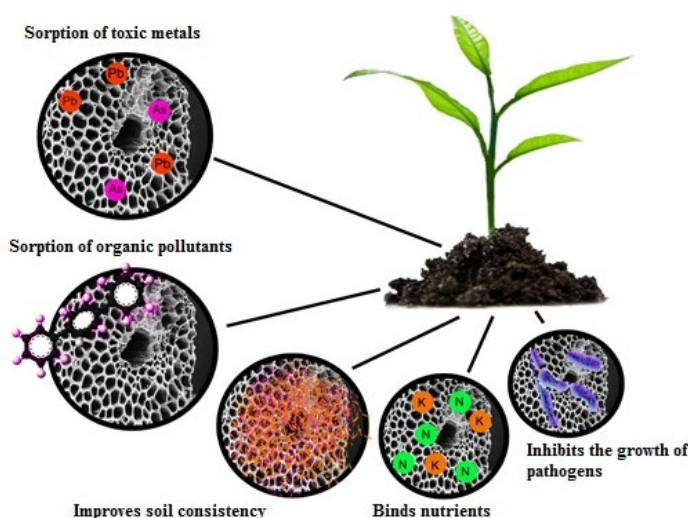
Časopis „The Biochar Journal“ publikoval 55 příkladů potencionálních využití biocharu s předpokladem pro komercializaci. Kromě jeho specifického použití [49] jako je heterogenní katalyzátor se širokou aplikací pro skladování elektrické energie např. superkapacitátor nebo Li-baterie. Asi nejvýznamnější aplikací biocharu v inženýrství je schopnost adsorbovat různé anorganické a organické znečišťující látky, a to jak ve vodě, tak v půdě. Vybrané výhody využívání biocharu v půdě se nachází na Obrázku 4. Fyzikálně-chemické vlastnosti biocharu ovlivňují adsorpční kinetiku. Jedná se hlavně o velikost povrchu, jeho pórovitost a funkční skupiny na povrchu. Tyto vlastnosti

ovlivňuje použitá výchozí biomasa, teplota a délka pyrolýzy (hydropyrolýzy), stupeň karbonizace, pH roztoku, ve kterém probíhá adsorpce, koexistence kationtů, dávkování (koncentrace) biocharu jako adsorbentu, teplota (pozn. adsorpce je endotermní proces) apod. Jedná se o celou řadu mechanismů mezi povrchem biocharu a adsorbovanou látkou, kterými jsou elektrostatická přitažlivost, chemická vazba, interkalace, vodíkové vazby,  $\pi$ - $\pi$  interakce, fixace v pórech, hydrofobní interakce apod. [50]. U adsorpce některých konkrétních látek byl prokázán převažující mechanismus, např. u trichlorethylenu byly vyplňovány póry a u aromatických výbušnin (TNT) to byla  $\pi$ - $\pi$  interakce [50]. Rovněž jsou citovány příklady adsorpcí kovových iontů chrómu [50], olova [50], uranu [50], zinku, mědi [50] a celé škály skupin organických látek, které mohou negativně ovlivnit životní prostředí. Bývají to pesticidy [50], celosvětově rozšířené farmaceutické produkty jako např. isobrufen [49], tetracyklin [49], acetaminofenon [49], aspirin [49] (problém v odpadních vodách), toxické průmyslové látky [49], výbušniny [49] apod.

Ve vztahu k zemědělství (půda) poskytuje biochar následující uplatnění [49]:

- zvyšuje vodní kapacitu půdy;
- zvyšuje produkci biomasy;
- zvyšuje pH půdy;
- snižuje toxicitu hliníku;
- snižuje pevnost v tahu půdy;
- změni (podporuje) mikrobiální aktivitu;
- snižuje emise  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  z půdy, absorbuje organické a anorganické sloučeniny [49].

Aplikace biocharu jsou velmi rozmanité, od výroby tepla a elektřiny, přes čištění spalin, metalurgické aplikace, použití v zemědělství a chovu zvířat, stavební materiál k lékařskému použití [49].



Obrázek 4: Výhody užívání biocharu v půdě [51]

### 3 Přínosy a omezení disertační práce

V rámci práce byly identifikovány tyto hlavní přínosy pro vědní obor a rovněž pro praxi:

- přínos pro vědní obor bude spočívat zejména ve zjišťování a vyhodnocování ekotoxicity u nanomateriálů výše představené rodiny grafenu a následně její dopad na životní prostředí a také další identifikované charakteristiky námi vybraných hybridních materiálů;
- přínos pro praxi bude spočívat ve vyhledávání a ověřování aplikačních možností např. adsorpce, adsorpční materiály, elektrodový materiál pro superkapacitátory, Li-iont baterie, sluneční elektrody, kompozity polymerů a nanovláken, katalyzátory, fotokatalyzátory a senzory na vybrané plyny.

#### Omezení disertační práce:

- úskalí testů fytotoxicity;
- neprobádaná toxicita nanomateriálů ze skupiny grafenu;
- úprava metodiky OECD;
- nejasnost při vyhodnocování testů;
- nedostatečné přístrojové vybavení na analýzu FT-IR, SEM, BET apod., které jsme vždy prováděli na jiných fakultách, či pracovištích;
- znalostní omezení.

#### 3.1 Úskalí testů fytotoxicity a výběr vhodných semen

Testy fytotoxicity jsou součástí environmentálního monitoringu. Hodnotí ekotoxicity chemických látek, zvláště jejich účinky na strukturu a funkci ekosystémů [52]. Předností těchto testů je zejména jejich jednoduchost (nasazení experimentu), variabilita (různé druhy semen), materiálová a ekonomická náročnost. Aplikují se tyto laboratorní testy: test klíčivosti, test elongace kořene a růst klíčených rostlin. Klíčivost a růst kořene jsou kritické etapy ve vývoji rostliny a vykazují citlivou odezvu na expozici chemických látek [53, 54].

Významné environmentální agentury pro testy fytotoxicity vyžadují testování ekotoxicity na více rostlinných druzích (vliv taxonomických rozdílů). Tři nejvýznamnější agentury US EPA (*U. S. Environmental Protection Agency*), US FDA (*U. S. Food and Drug Administration*) a OECD (*Organization for Economic Cooperation and Development*) se shodly na níže uvedených testovaných semenech od rostlin: hlávkový salát (*Lactuca sativa*), okurka setá (*Cucumis sativus*), sója luštinatá (*Glycine max* L), kukuřice setá (*Zea mays*), oves setý (*Avena sativa*), jilek vytrvalý (*Lolium perenne*), mrkev obecná (*Daucus carota*). Vedle testů klíčivosti a elongace kořene se doporučují i další doprovodné testy, např. test se sladkovodními řasami, test růstu okřehku (*Lemna minor*), prosa setého (*Panicum miliaceum*), rýže seté (*Oryza sativa*) a řeřichy seté (*Lepidium sativum*). [52]

V oblasti environmentální toxicity (ekotoxicity) působí řada dalších vládních, nevládních a profesních organizací, které přispívají k rozvoji environmentálního monitoringu a k standardizaci testů. Třeba agentura WPCF (*Water Pollution Control Federation*) se vyjadřuje k testování vodních systémů v mikrokosmu a doporučuje testování s okřeškem menším (*Lemna minor*) a testy klíčivosti a elongace kořene u vodních rostlin a rostlin žijících v mokřinových půdách. Mezinárodní organizace IBI (*International Biochar Initiative*) zabývající se aplikací biocharu do půdy doporučuje test na semenech salátu hlávkového (*Lactuca sativa*), ředkve (*Raphanus*) a jetele (*Trifolium*) s doplňkem v podobě testu únikového chování s půdními kroužkovci, jako je roupice bělavá (*Enchytraeus albidus*) a žížala hnojní kalifornská (*Eisenia foetida*). Údaje o fytotoxicitě jsou požadovány již při registraci a přeregistrování komerčně vyráběných látek. [52]

Vybraná semena, která budou použita pro monitorování ekotoxicity byla nejprve otestována na slepou klíčivost. Semena hořčice bílé se tohoto pilotního pokusu neúčastnila, protože jejich klíčivost byla ověřena na 100 %. Zkoumala se tedy klíčivost u semen: ředkve, ovsa setého, řeřichy seté, salátu hlávkového, sóji luštinaté, mrkve obecné. Bylo nasazeno 20 semen od každého druhu a přidán ředící roztok (3 ml) připravený dle ČSN EN 14735. Semena se inkubovala ve tmě 72 hodin, viz Obrázek 5. Poté bylo provedeno odečtení vyklíčených rostlinek a celý test se pětkrát zopakoval. Nejvýraznější klíčivost se jevila u semen: salát hlávkový (90 %), ředkev (90 %), řeřicha (85 %) a oves jarní (90 %). Protože každé samostatné semeno ovsa setého mělo 2–3 klíčky (viz Obrázek 6) a jeho zařazením by se zkomplikovalo vyhodnocování prováděných testů, byla tato semena vyřazena, stejně jako zbývající otestovaná semena, která neklíčila skoro vůbec. Pro prováděné testy se zvolila tato semena: **hořčice bílá, salát hlávkový, ředkev** a v neposlední řadě **řeřicha setá**.



Obrázek 5: Ověření slepé klíčivosti u vybraných semen [autor]





Obrázek 6: Mnohonásobné klíčky u jednotlivých semen ovse setého [autor]

### 3.2 Nejasnosti při vyhodnocovaných testů

I když se v předchozí kapitole hovoří o přednostech těchto testů jako je: jednoduchost, variabilita semen, ekonomická nenáročnost, musí se během prováděných testů zvážit i řada faktorů, které mohou ovlivnit správnou interpretaci výsledků, a to např. [55]:

- vhodný výběr rostlinného druhu, vliv odrůd u stejného druhu;
- uvědomit si, že výsledky získané u jednoho druhu nelze extrapolovat na jiné druhy;
- prováděné experimenty testovat na více druzích semen;
- všimnout si detailů při vyhodnocování nasazených testů, např. zvláštní barvy klíčků, plíseň (mikroorganismy), ztenčení kořínku a další deviace vyklíčených kořínků;
- vliv mateřské rostliny, tj. její stáří, zda prodělala vodní, či tepelné stresy apod., tyto vlivy mohou ovlivnit klíčivost, nepropustnost obalů semen nebo různou koncentraci inhibičních, či stimulačních látek;
- nezbytnost správné interpretace výsledků laboratorních testů na přirozené podmínky, v kterých se testovaná látka může vyskytnout;
- statistické vyhodnocení opakovaných experimentů také není vždy jednoznačné, neboť zprůměrované výsledky ze získaných hodnot prováděných experimentů se vyznačují tím, že mají vysoké odchylky;
- uvědomit si faktory, které mohou jak kladně, tak záporně ovlivnit toxicitu, např. přírodní organická hmota, pH, salinita, vliv mikroorganismů apod. [55].

Praktickou výhodou je, že tyto testy lze aplikovat u vzorků půd, vody, sedimentů, suspenzí. Kalné vzorky nemusí být filtrovány. Nevýhodou je, že v současné době není k dispozici kompletní databáze fyto toxicity chemických látek na bázi grafenu a výsledky tak nemohou být adekvátně porovnány, výjimkou je testování vzorků u vodních výluhů, tam lze ověřit správnost metodiky se standardizovanou látkou jako je např. roztok  $K_2Cr_2O_7$ .

### 3.3 Nedostatečné přístrojové vybavení

Většina výsledků z instrumentálních analýz byla získána servisním způsobem na jiných fakultách, či různých odborných pracovištích, bez hlubší analýzy naměřených výsledků, což nás nutilo k poznání principu technik, abychom vůbec byly schopni interpretovat naměřené výsledky.



## 4 Experimentální část

Experimentální část provází čtenáře základní přípravou námi vyrobených produktů (hybridů), u kterých byla následně testována toxicita a další vybrané vlastnosti sloužící k podrobnější charakterizaci daných materiálů. V této kapitole jsou rovněž uvedeny použité chemikálie, přístroje, a v neposlední řadě přípravy samotných produktů, nejsou ovšem uvedeny v kompletním stavu. Další specifické přípravy našich produktů, včetně příslušných výchozích surovin a přístrojů, budou z důvodu snadnější orientace v textu rozepsány jednotlivě v dílčích částech kapitoly 6.

### ***Použité chemikálie:***

- grafit (Fichema s.r.o., Terasova 18, Brno);
- $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , kyselina askorbová,  $\text{TiO}_2$ , (Sigma Aldrich);
- polykaprolaktam, polyamid (PCL, PA6): v podobě nanovláken připravených pomocí technologie Elektrostatic spinning technology, Nanospider, Technická univerzita Liberec;
- fullerene  $\text{C}_{60}$ , SES Research, Houston, USA;
- více vrstevnaté nanotrubičky (MWCNT), dodávka od Joint research Centre, Institute of Health and Consumer Protection, Via. E. Fermi 2749, I-21027 Ispra (VA) Italy;
- $\text{CF}_{0,8-0,9}$  připravený přímou fluorací grafitu ředěným elementárním fluorem z elektrolyzéru při 450-500°C v monelovém reaktoru;
- biochar 4073 připravený pyrolýzou při 470 °C z digestátu o složení 80 % kukuřičné siláže, 20 % celulózni vlákno, typ vzorku 4073, pyrolýza realizována společností Bioúhel s.r.o. Zlín,  $\text{C}_{14}\text{O}$ , 2% znečištění solemi Si, Al, K, Ca, Mg.

### ***Použité přístroje:***

- Skenovací elektronový mikroskop FEI QUANTA 650 FEG (FEI, USA);
- FTIR spektrometr Brucker Alpha FT-IR, software OPUS 6.5, 375-4000  $\text{cm}^{-1}$ ;
- Sonikátor NOTUS – Powersonic s.r.o., Slovensko, typ PS 04000A450 W;
- Lyophilizer Free Zone 1L Benchtop, made by Labconco, model 7740030;
- Twist Digital Microscope Learning Resource, Inc. USA;
- Měření TGA a DSC, STA i 1500, Instrument Specialists Incorporated;
- Měření TGA/DSC2 Mettler – Toledo;
- Analýza BET 3Flex Micromeritics, USA;
- Magnetické míchadlo IKA, RCT B S000, 220-230 V, 50/60 Hz, 650 W, IP 42;
- Elektrická sušárna Memmet ULE 400;
- Supercentrifuga High speed brushless centrifuge MPW-350.

**Použitá semena pro monitorování toxicity:**

- *Sinapis alba* L. (hořčice bílá) Aros Osiva Klášterec;
- *Lactuca sativa* (salát hlávkový);
- *Daucus carota* (mrkev obecná);
- *Raphanus sativus major* (ředkev setá);
- *Lepidium sativum* (řeřicha obecná);
- *Avena sativa* (oves setý);
- *Glycine max* (sója luštinatá) pořízena v prodejně Need for seed Ostrava.

**4.1 Připravené produkty**

V rámci disertační práce byly provedeny syntézy výchozích produktů primárně pro stanovení testů fytotoxicity, sekundárně jako následné hledání aplikačního využití u námi připravených produktů:

- oxidace grafitu-grafen oxid (GO) (Kap. 4.2);
- oxidace grafitu a fullerenu-hybridní sloučenina GO-C<sub>60</sub>;
- oxidace grafitu a GO-CF<sub>0,9</sub>- hybridní sloučenina GO-CF<sub>0,9</sub>;
- oxidace grafitu a MWCNT- hybridní sloučenina GO-MWCNT;
- oxidace grafitu a biocharu (v různých hmotnostních poměrech, 1:1, 2:1, 3:1- hybridní sloučenina GO-biochar;
- redukovaný GO (rGO) různými redukčními činidly (Kap. 4.3);
- produkty exfoliace (Kap. 6.2.);
- elektrodový materiál GO-MnOx, rGO-MnOx, biochar-MnOx (Kap. 6.3);
- testování adsorpčních schopností GO, rGO a biocharu (Kap. 6.4);
- příprava nanokompozitů (Kap. 6.5);
- příprava laminovaných sendvičových sloučenin s nanotextiliemi a kompozity GO-TiO<sub>2</sub>, rGO-TiO<sub>2</sub> s hledáním uplatnění jako senzory (Kap. 6.6);
- kompozitní polymery GO, biochar, MWCNT s PDMS a PVB (Kap. 6.7).

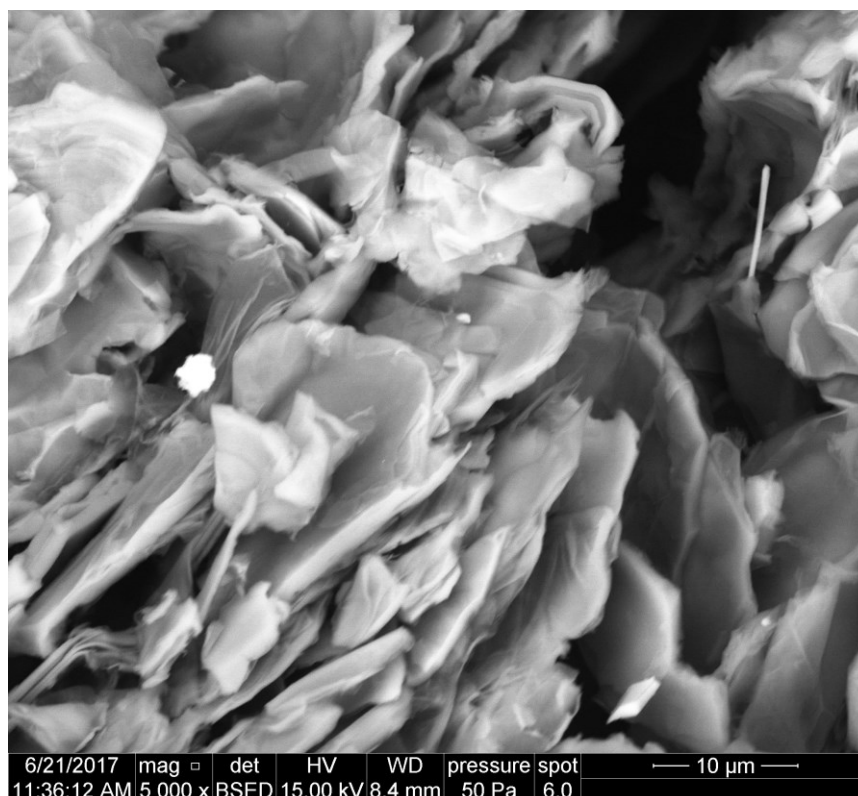
**4.2 Různé přípravy GO*****Oxidace grafitu podle Hummerse***

Oxidace grafitu (3,6 g) byla provedena směsí NaNO<sub>3</sub> (3 g) a KMnO<sub>4</sub> (7 g). Navážka grafitu byla v Erlenmeyerově baňce převrstvena 52 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a následně přidán NaNO<sub>3</sub>. Tato suspenze byla 1 hodinu míchána magnetickým míchadlem, poté byla ochlazená vodní lázní s ledem, následně byl po malých dávkách přidáván KMnO<sub>4</sub>. Pozvolna se zvyšovala teplota na 55 °C a při této teplotě se směs za stálého míchání připravovala 2,5 hodiny. Před rozložením byla směs ponechána 72 hodin při laboratorní teplotě. Rozklad byl proveden destilovanou vodou, dekantován a přidán H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a HCl. Následovalo opakované

odstředování a opakovaná dekantace do neutrálního pH a negativní reakce na síranové ionty. (Při oxidaci se návážky snížily o 30 %).

#### ***Příprava grafen oxidu modifikovaným Staudenmaier procesem [56]***

Navážka grafitu (6 g) byla v Erlenmeyerově baňce převrstvena 60 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +30 ml  $\text{HNO}_3$ . Tato suspenze byla 1 hod míchána magnetickým míchadlem, poté byla ochlazená vodní lázní s ledem (5 - 10 °C) a po malých dávkách (20 min) přidán  $\text{KClO}_3$  (30 g). Pozvolna po přidání chlorečnanu se zvyšovala teplota na 55 - 70 °C. Při této teplotě byla reakční směs míchána 10 hodin, dále ponechána 4 dny odstát v klidovém stavu. Směs byla rozložena 120 ml destilovanou vodou a následoval 10x opakovaný proces odstředování, dekantace, přidání destilované vody, promíchání. Zahuštěná vodní suspenze byla sušena 2 dny při 60 - 70 °C. Získaný grafen oxid měl poměr C:O=2,1:1 ( $\text{C}_8\text{O}_{3,8}$ ). Tento postup (dlouhá reakční doba) byl inspirován prací [57]. Skutečně v SEM snímcích produktu lze identifikovat tyčinky, viz Obrázek 7.

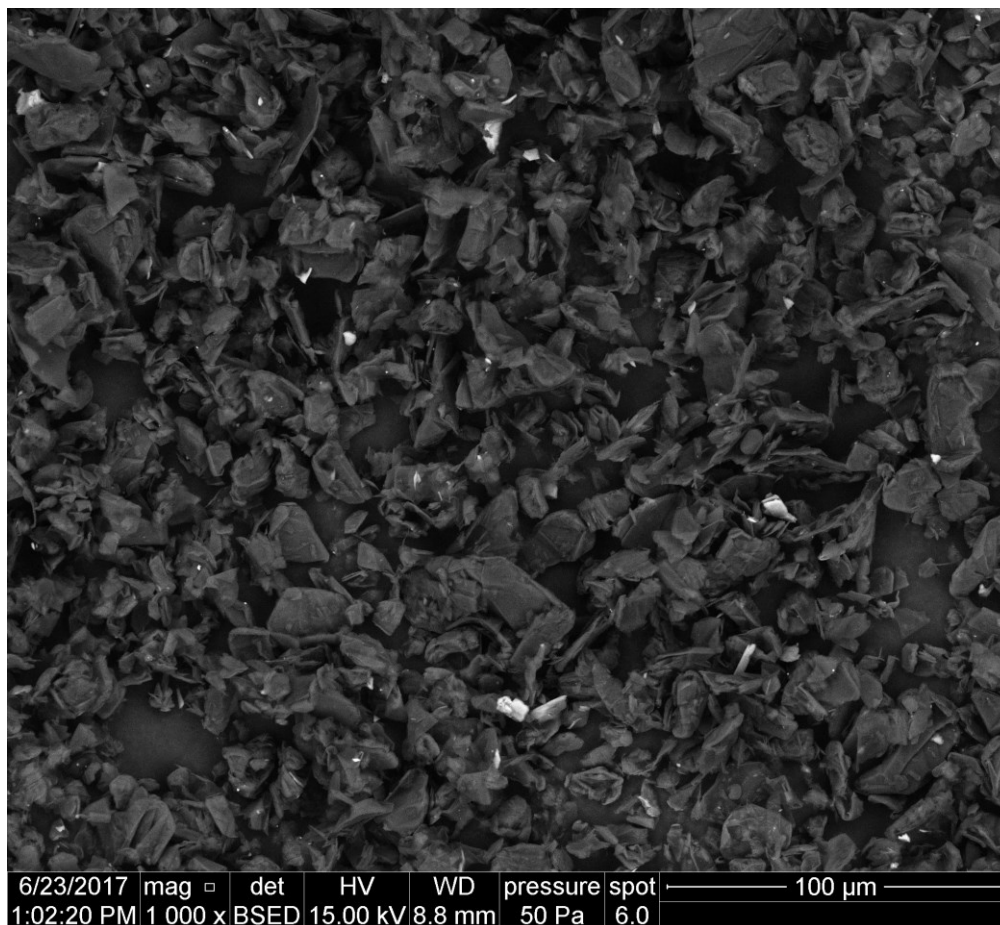


Obrázek 7: SEM snímek GO připravený pomocí modifikovaného Staudenmaierova procesu

#### ***Oxidace grafitu pomocí $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ vznikajícího in situ při reakci s grafitem***

Grafit (3,1 g) byl v Erlenmeyerově baňce převrstven 105 ml 10% „savem“ (roztok  $\text{NaClO}$ ). Za intenzivního míchání pomocí magnetického míchadla byl do suspenze přidán v práškové podobě po malých množstvích  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Směs byla zahřívána na vodní lázni 3 hodiny při teplotě cca 70 °C. Přes noc byla směs ponechána při laboratorní teplotě, následně byl přidán 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  (60 ml) a následovala 5 hodin sonikace při 60 - 70 °C.

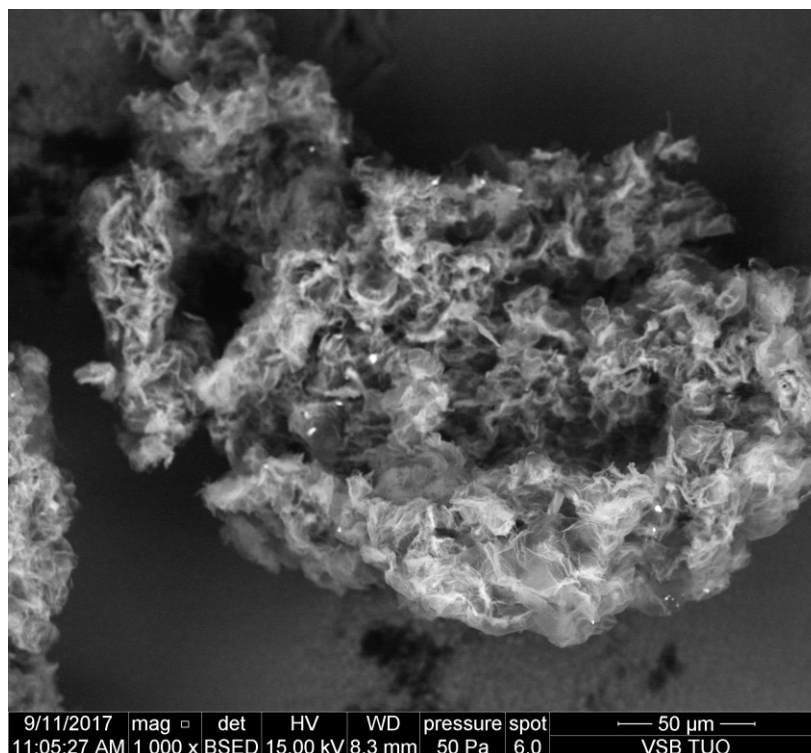
Po vyhlazení byla směs přefiltrována a po promytí 70 ml HCl následovalo opakované promývání destilovanou vodou přes filtrační papír. Produkt byl sušen 48 hodin při 60 - 65 °C, viz Obrázek 8.



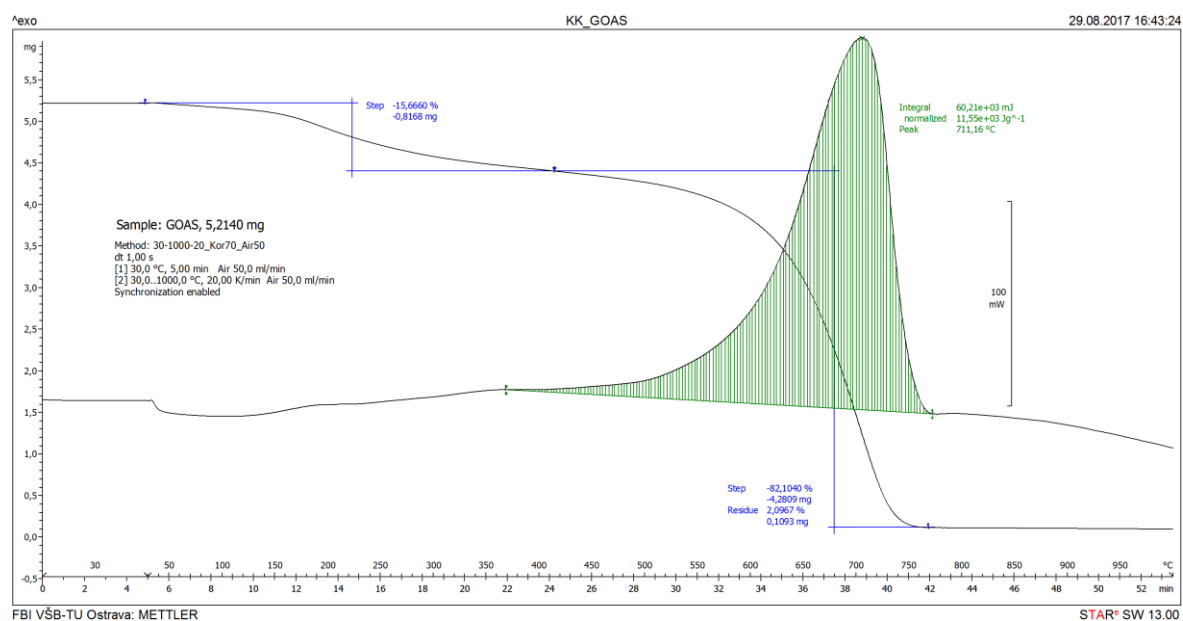
Obrázek 8: SEM snímek oxidace grafitu pomocí  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  vznikajícího in situ při reakci s grafitem

### 4.3 Redukce GO-kyselinou askorbovou

Grafen oxid, připravený oxidací dle Staudenmaiera, v množství 2,816 g byl přelit 50 ml destilované vody a sonikován 90 minut. Poté byla přidána kyselina askorbová a reakční směs míchána 3,5 hod při teplotě 55 - 60 °C. Druhý den následovala filtrace a intenzivní promývání etanolem a destilovanou vodou. Následovalo sušení 24 hodin při 60 - 70 °C, povrch připraveného produktu je možno vidět na Obrázku 9. Ukázka TGA se nachází na Obrázku 10.



Obrázek 9: GO redukováný kyselinou askorbovou



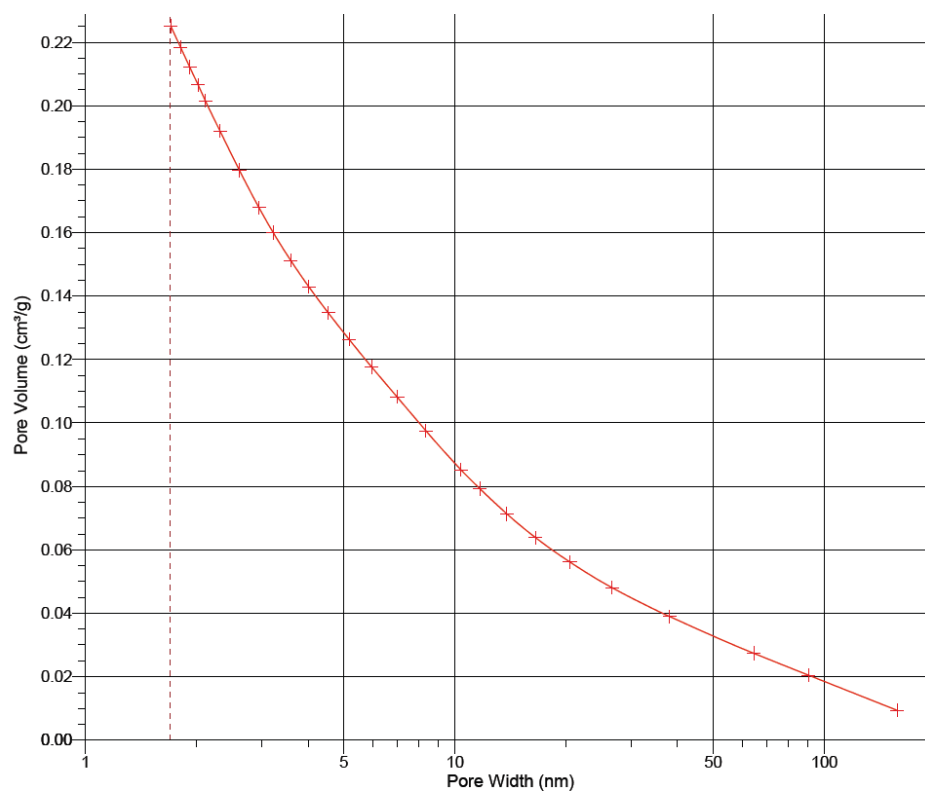
Obrázek 10: Termická analýza produktu oxidace GO redukováným kyselinou askorbovou

#### 4.4 Biochar výrobní šarže 4073

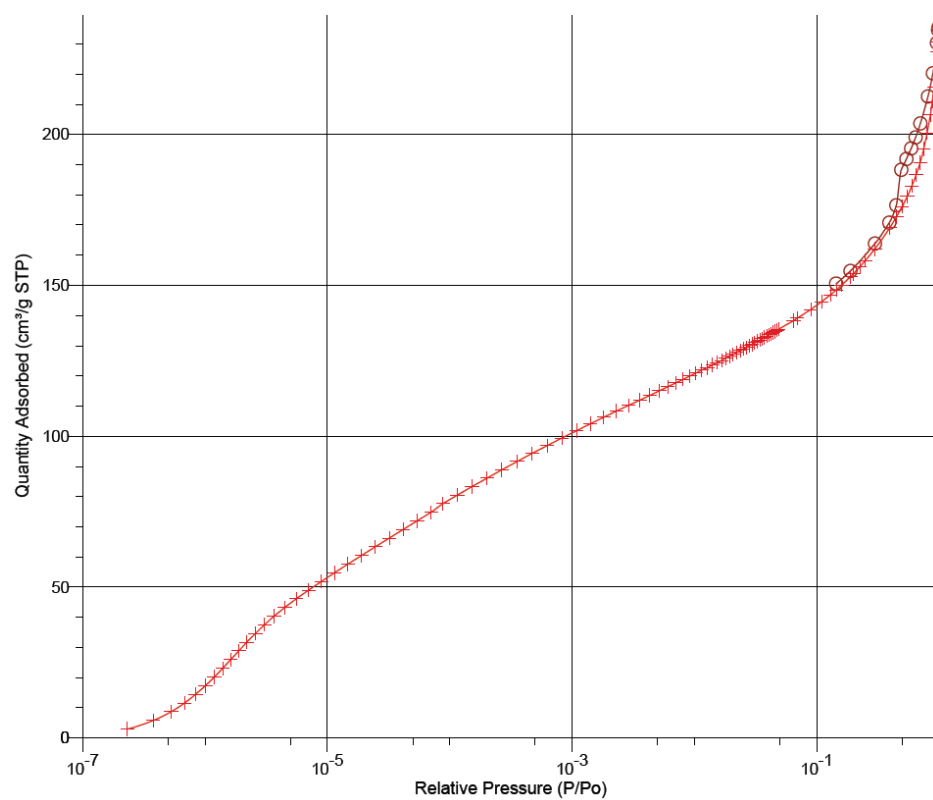
V našich experimentech byl používán biochar typu 4073 a jeho různé modifikace. Biochar 4073 byl připraven pyrolýzou při 470 °C z digestátu o složení 80 % kukuřičné siláže, 20 % celulózního vlákna, biochar se následně mlel opakovaně 2,5 hodiny a na kolívkovém mlýnu přes několik průchodů, pyrolýza byla realizována společností Bioúhel s.r.o. Zlín, C<sub>14</sub>O, 2% znečištění solemi Si, Al, K, Ca, Mg, z důvodu ochrany patentu nejsou uvedeny veškeré detaily přípravy biocharu typu 4073. Biochar byl dodán ve dvou podobách: původní surově připravený (původní biochar) a odebraný z úletu (drobnější částice).

##### Specifikace aktivního povrchu biocharu výrobní šarže 4073

Zjištění celkové aktivní plochy, počet, velikost, povrch a objem pórů testovaného materiálu může být dalším významným ukazatelem využití biocharu k následné sorpci a aplikaci v katalýze, či elektrodách. V našem případě se jedná o testovaný materiál biochar 4073. Testovaný produkt obsahuje ve své struktuře převážně mikropóry, mezopóry, rovněž makropóry, které v rámci testování nebyly blíže identifikovány. Radius mikropórů se rovná 0 až 2 nm a mezopórů 2 až 50 nm. Izotermní křivka u prováděné analýzy má tvar hystereze, která je typická pro mezoporézní charakter struktury materiálu. Měrný specifický povrch biocharu je pomocí BET analýzy stanoven na **571,6 ± 9,2 m<sup>2</sup>/g**. Objem monomolekulární vrstvy byl zjištěn, a to 131,3 cm<sup>3</sup>/g, což charakterizuje poróznost testovaného materiálu. Plocha mikropórů je rovna **325,7 m<sup>2</sup> /g**, kdežto mezopóry a makropóry společně tvoří povrch o hodnotě **245,9 m<sup>2</sup> /g**. Největší distribuce mezopórů byla 2 a 7 nm, což je patrné na Obrázku 12, u mikropórů 1,05 nm. Celkový objem mezopórů byl zjištěn 0,189 cm<sup>3</sup>/g (viz Obrázek 11), u mikropórů 0,247 cm<sup>3</sup>/g. Z částečných zjištěných měrných specifických povrchů můžeme vyvodit závěr, že převažující charakter biocharu 4073 je mikroporézní, obsahuje cca o 30 % více mikropórů než mezopórů.



Obrázek 11: Celkový objem mezopórů biocharu 4073



Obrázek 12: Největší distribuce mezopórů biocharu 4073

#### 4.5 Příprava hybridních sloučenin GO-C<sub>60</sub>, GO-CF, GO-Biochar, GO-MWCNT v různých váhových poměrech

Společná oxidace grafitu (1,5 g) s C<sub>60</sub>, CF<sub>0,8-0,9</sub> a biocharem (jejich navážky činily 0,7 g) byla provedena směsí NaNO<sub>3</sub> (3,0 g), KMnO<sub>4</sub> (7,0 g) u koncentrované H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (52 ml). Tato oxidační směs byla míchána po dobu 2,5 hodin při teplotě 55 °C. Před rozložením byla ponechána 72 hodin při laboratorní teplotě. Rozklad byl proveden destilovanou vodou, dekantován a přidán H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a HCl. Následovalo opakované odstředování a opakovaná dekantace do neutrálního pH a negativní reakce na síranové ionty. (Při oxidaci samotného grafitu se snížily navážky o 30 %.) Do Erlenmeyerové baňky byl předložen grafit (0,2 g) a MWCNT (0,1 g), přidána H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 ml) a NaNO<sub>3</sub> (0,52 g) a reakční směs byla ochlazená o 10 °C H<sub>2</sub>O + led. Poté byl postupně přidáván KMnO<sub>4</sub> (1,1 g) a teplota vodní lázně byla zvyšována na 55 - 60 °C, směs byla míchána 3,5 hodiny. Následně byla 72 hodin ponechána při laboratorní teplotě, bylo přidáno 10 ml HCl a 10 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Následovala postupná dekantace a odstředění. S cílem získat zahuštěnou suspenzi k přípravě fólií jsme směs nanесли na teflonovou podložku a následně vysušili. U fólií byla testována přítomnost funkčních skupin, tepelná stabilita, s využitím elektronové mikroskopie se analyzovaly řezy foliemi a jejich povrch. Oxidace grafitu s biocharem byla rovněž prováděna v různých hmotnostních poměrech, 1:1, 2:1, 3:1, výsledkem těchto reakcí byl vznik hybridních sloučenin GO-biochar. Podrobné postupy jsou popsány v našem přijatém patentu „*Materiál na bázi biocharu a způsob jeho přípravy*“ [58].

Námi vyrobené produkty lze získat v suspenzi, v pevném stavu, po lyofilizaci jako aerogel, po centrifugování suspenze roztěrem na fólii (viz Obrázek 13), či nástřikem. U biocharu vedle společné oxidace s grafitem byla realizována i sonikace, oxidace, redukce (viz kapitoly níže). Příprava přímo grafenu fyzikálně mechanickou cestou, mletí grafitu s příměsí v kulovém mlýnu, sonikace v aprotickém rozpouštědle apod.



Obrázek 13: Ukázka hybridní fólie GO[autor]

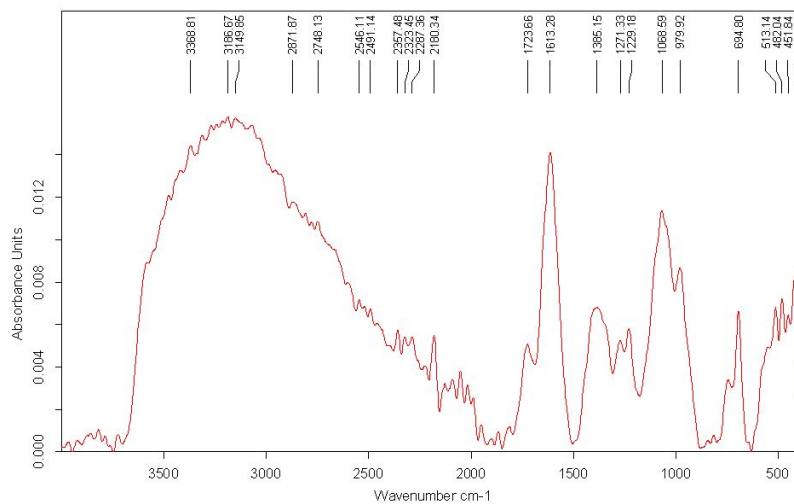
#### 4.6 Identifikace funkčních skupin pomocí FTIR u hybridních sloučenin

I k identifikaci funkčních skupin připravených fólií byla použita infračervená spektroskopie. Vybraná pořízená spektra jsou uvedena na Obrázek 14 (a) - (d). Dominantní znak u spekter všech testovaných produktů je široký absorpční pás probíhající od 2500 - 3500 cm<sup>-1</sup> a přísluší skupině -OH.

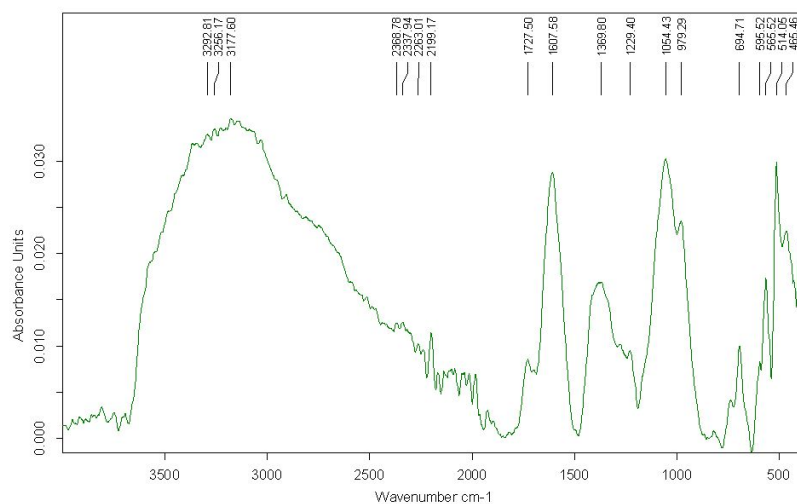


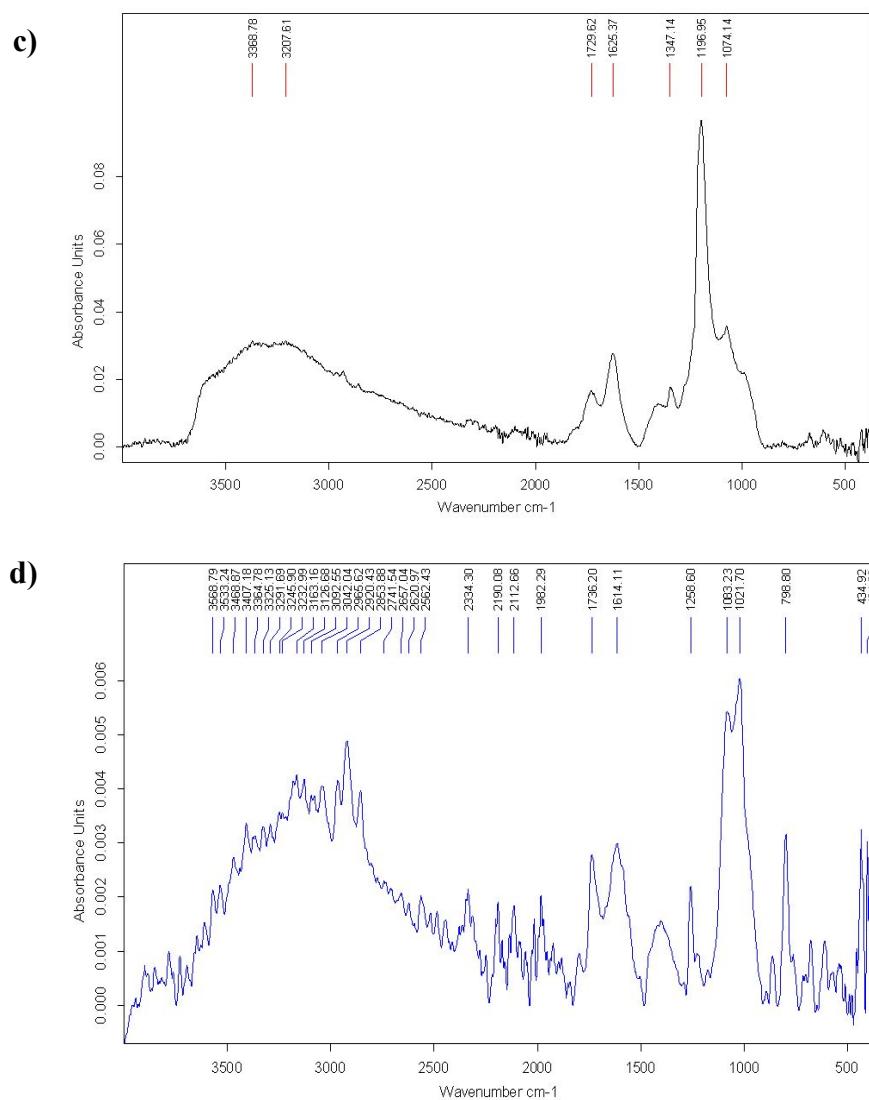
Ve všech naměřených spektrech převažují vibrace oxo-skupin. Příklady jejich přiřazení s hodnotami vlnočtů jsou uvedeny v Tabulce 1. Velmi silná vibrace, která je pouze u fólie hybridu GO-CF, má hodnotu  $1197\text{ cm}^{-1}$  a odpovídá valenční vibraci vazby  $\text{--C--F}$ , viz Obrázek 14 (c).

a)



b)



Obrázek 14: IR spektra produktů oxidace a) grafitu, b) GO-C<sub>60</sub>, c) GO-CF d)GO-Biochar

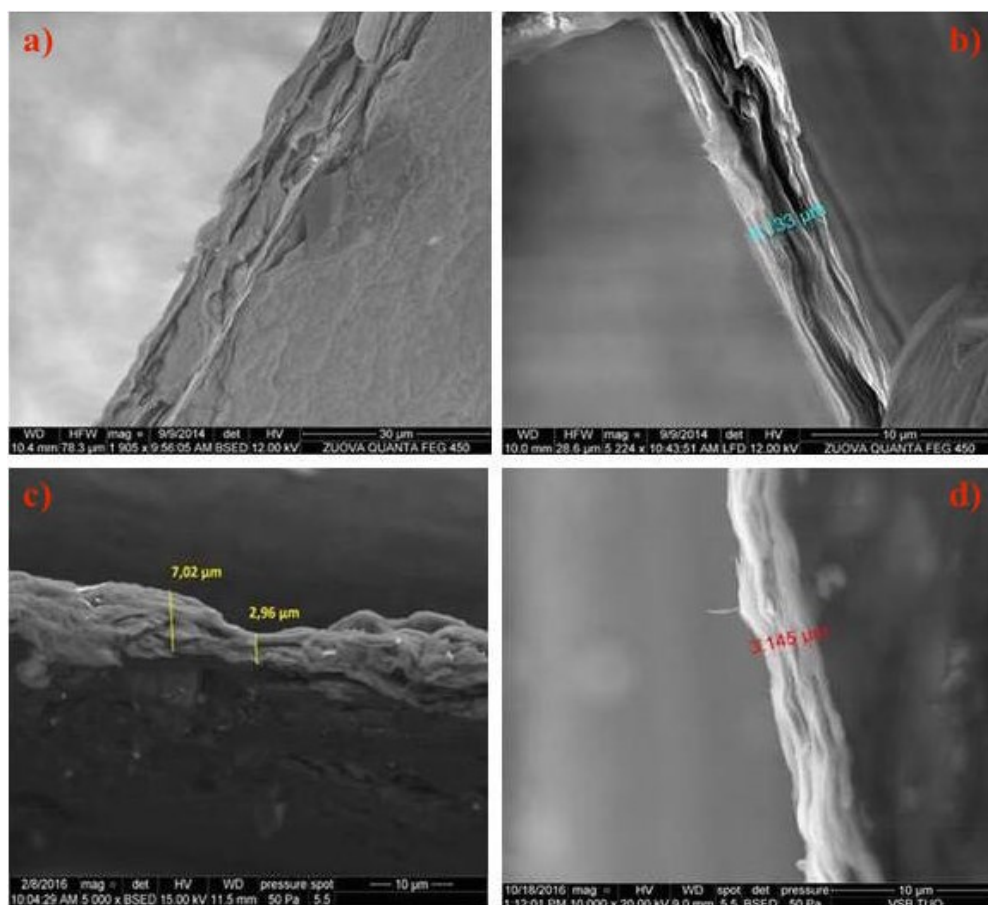
Tabulka 1: Vlnočty charakteristických vibrací vazeb a funkčních skupin

Pravděpodobná přiřazení [funkční skupina]	Produkt/vlnočet, intenzita			
	GO	GO-C <sub>60</sub>	GO-CF	GO - biochar
vs (C–O–C)				
vas (C–O–C)	1068 (s)	1054 (vs)		1083 (vs)
v (C–O)			1074 (m)	
[RCO–OR, –O–, =C–O–C, R–CO–C]	979 (m)	979 (s)		1021 (s)

$\nu$ (C=C) $\nu$ (C=O) $[>C=C<, \\ -C=C-C=C-, \\ \text{elol.}\beta \text{ diketonů}]$	1613 (s)	1607 (vs)	1625 (m)	1614 (m)
$\nu$ (C=O) $[O=CR-O-, \\ R_1R_2-C=O, \\ -COOH, \\ \alpha, \beta, \text{ ketony}]$	1723 (w)	1727 (w)	1729 (w)	1736 (m)

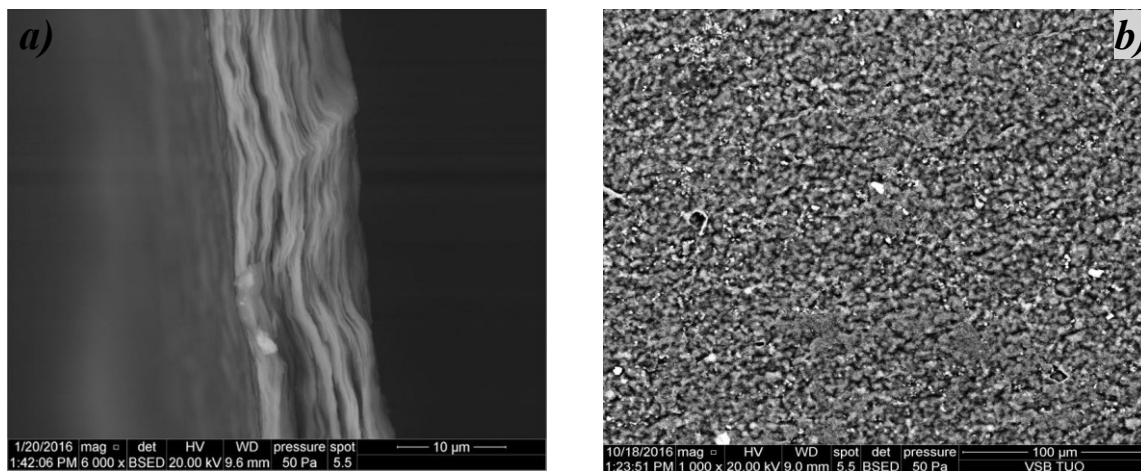
#### 4.7 Ukázky snímků řezů hybridními foliemi pomocí SEM

Roztěrem zahuštěné suspenze po odstředění lze připravit fólie s vrstevnatou strukturou, viz Obrázek 15 (a, b, c, d) a Obrázek 15 (a). Pro ilustraci byly vybrány řezy fólií a morfologie povrchu hybridních fólií. Principem pořízení SEM snímku u hybridních fólií byla snaha o prokázání homogenity námi připravených fólií.



Obrázek 15: SEM řezy foliemi a) GO, b) GO-C<sub>60</sub>, c) GO-CF, d) GO-MWCNT

Zjištěná tloušťka fólie GO-MWCNT byla 3,1 - 3,5  $\mu\text{m}$  (Obrázek 15d), dále u fóli GO-C<sub>60</sub> můžeme pozorovat tloušťku 4,133  $\mu\text{m}$  (Obrázek 15), fólie GO-CF (Obrázek 15c) nemá konstantní tloušťku. Povrch fólie GO-MWCNT se rovněž jeví jako hladký, po zvětšení je patrná zvláštní morfologie povrchu na Obrázku 16 a,b.



Obrázek 16: a) SEM fólie GO-Biochar, b) morfologie povrchu fólie GO-MWCNT

#### 4.8 Tepelná stabilita vybraných hybridních fólií

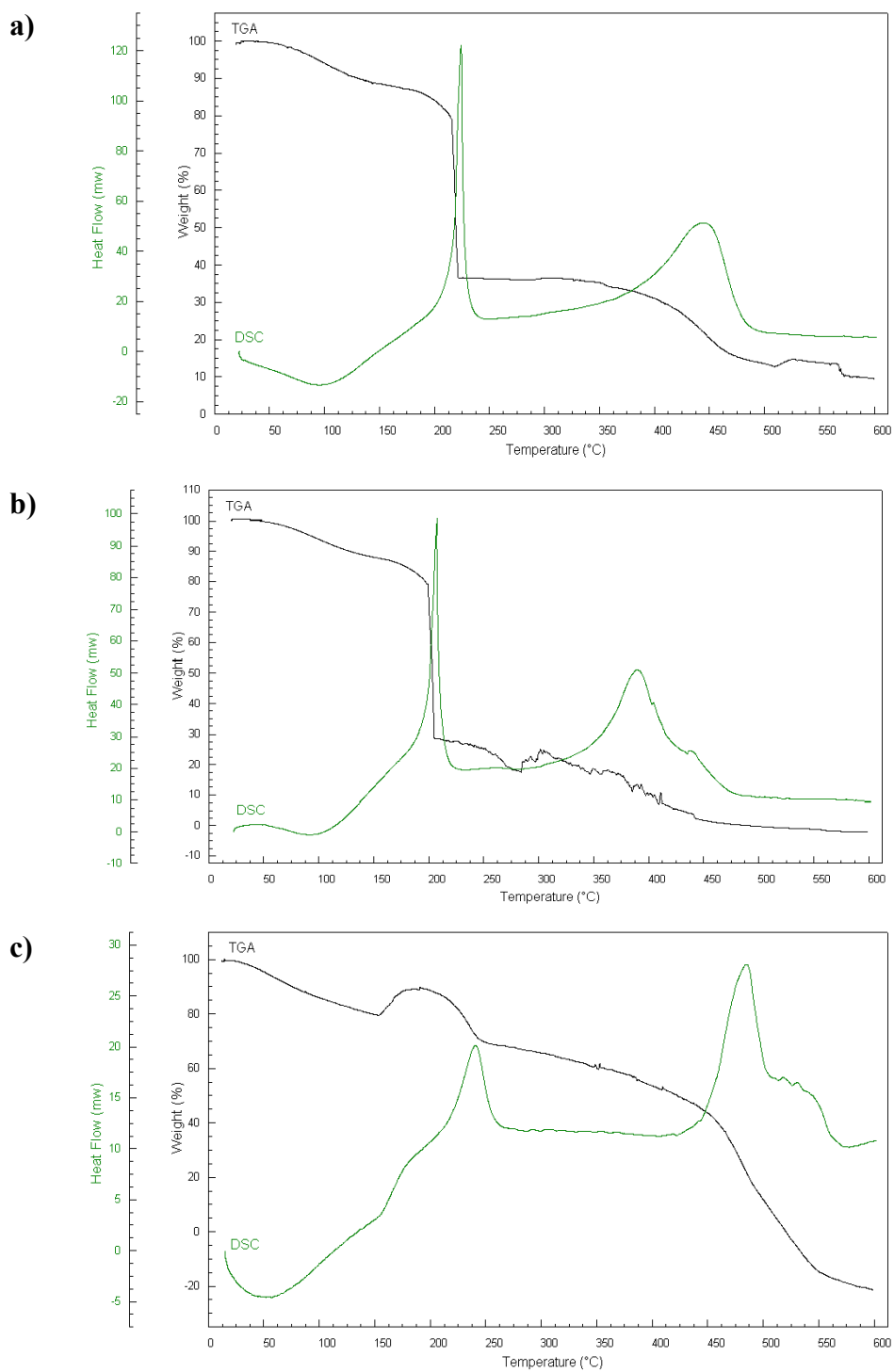
U všech vzorků fólií byly na křivce DSC (Obrázek 15) detekovány dva píky, které odpovídají exotermním tepelným dějům s maximy u:

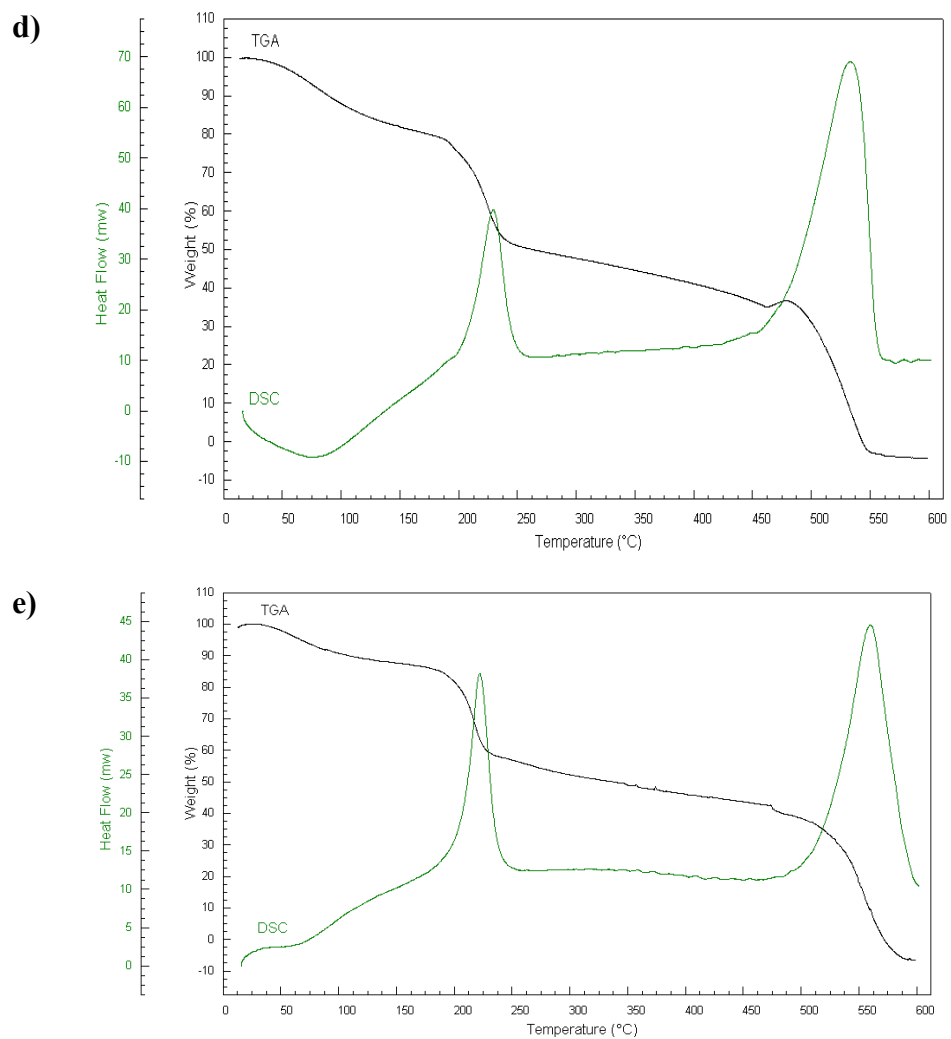
- GO 225 °C, 450 °C;
- GO-C<sub>60</sub> 205 °C, 390 °C;
- GO-CF 238 °C, 482 °C;
- GO-biochar 226 °C, 530 °C.

Přehledné TGA analýzy různě modifikovaných biocharů jsou podrobně popsány a okomentovány v našem článku „*Biochar Modification, Thermal Stability and Toxicity of Products Modifications*“ [49].

Hodnoty změn v hmotnosti fólií při tepelném rozkladu jsou uvedeny v Tabulce 2 a hodnoty tepelných zabarvení u jednotlivých teplotních rozmezí (dle DSC křivky) jsou uvedeny v Tabulce 3. Porovnáme-li průběh křivek TGA a DSC (viz Obrázek 17), identifikujeme určitou podobu u GO a GO-C<sub>60</sub>, prudký nárůst křivky DSC i podobný váhový úbytek u prvního exoejektu. Rovněž celkové tepelné zabarvení rozkladu je srovnatelné a více než poloviční oproti zbývajícím fóliím. Zásadně odlišný je průběh u folie z GO-CF, kde u prvního exoejektu je dokonce zaznamenán váhový přírůstek až 10 % a druhý exotermní tepelný děj je složený z více tepelných dějů v rozmezí teplot 421 - 568 °C s výrazným poklesem hmotnosti. Rozklad folie GO-biochar je vyvážený a folie je tepelně nejstabilnější, i když její rozklad má nejvyšší tepelné zabarvení.

Endotermní efekty pravděpodobně souvisí s prodlevou přestupu tepla na vzorek a s vlhkostí. Dalším vybraným příkladem tepelného rozkladu folie GO, ze kterého je patrný posun teplot rozkladu a tepelné zabarvení, viz Tabulka 2 a Tabulka 3.





Obrázek 17: Termická analýza produktu Termická analýza produktů oxidace: a) GO, b) GO-C<sub>60</sub>, c) GO-CF, d) GO-biochar, e) GO-MWCNT

Tabulka 2: Rozdělení TGA křivky na teplotní intervaly podle TGA křivky

Vzorek	Interval č.	Rozmezí teplot (°C)	Hmot. úbytek (%)
GO fólie	1	25,0 – 142,4	11,0
	2	142,4 – 213,5	8,8
	3	213,5 – 222,3	43,6
	4	222,3 – 368,8	2,8
	5	368,8 – 473,0	18,1
	6	473,0 – 600,0	6,1
GO-C <sub>60</sub> fólie	1	25,0 – 87,1	4,4
	2	87,1 – 153,0	8,2
	3	153,0 – 197,0	8,0
	4	197,0 – 205,0	51,1
	5	205,0 – 281,3	10,8
	6	281,3 – 490,9	18,0
GO-CF fólie	1	12,3 – 153,0	20,3
	2	153,0 – 190,9	+10,5
	3	190,9 – 248,2	20,0
	4	248,2 – 356,5	9,6
	5	356,5 – 443,2	14,9
	6	443,2 – 520,5	45,4
GO-biochar fólie	1	13,6 – 45,2	1,5
	2	45,2 – 116,1	12,8
	3	116,1 – 189,8	7,1
	4	189,8 – 241,4	26,1
	5	241,4 – 462,5	17,2
	6	462,5 – 479,2	+1,6
	7	479,2 – 543,3	36,6
Fólie GO-MWCNT	1	13,2 – 99,3	8,3
	2	99,3 – 193,5	7,0
	3	193,5 – 230,4	24,5
	4	230,4 – 514,4	23,2
	5	514,4 – 571,8	36,0

Tabulka 3: Parametry probíhajících tepelných dějů (DSC)

Vzorek	Tepelný děj č.	Rozmezí teplot (°C)	$\Delta H$ (kJ/kg)	$H_{fi}$ (mW)	$\Sigma \Delta H$ (kJ/kg)
GO fólie	1	25,0–154,1	874,6	15,8	
	2	190,9–241,1	-508,4	107,4	-910,6
	3	356,5–492,1	-1277,1	31,0	
GO-C <sub>60</sub> fólie	1	42,0–124,2	141,7	6,4	
	2	182,6–221,5	-308,7	71,1	-1204,1
	3	319,7–481,6	-1037,1	28,1	
GO-CF fólie	1	12,3–133,8	1912,8	4,5	
	2	175,8–262,9	-952,2	11,7	-2465,6
	3	421,0–568,6	-3426,2	16,7	
GO-biochar fólie	1	13,6–178,1	1953,1	9,1	
	2	192,3–254,6	-865,5	29,2	-2674,6
	3	450,9–559,5	-3762,2	53,6	
Fólie GO-MWCNT	1	180,4–249,2	-1238,2	25,3	219,4
	2	475,7–599,9	-3923,3	32,9	557,4

Vysvětlivky:  $\Delta H$  = tepelné zbarvení děje podle DSC křivek ( $\Delta H > 0$ ...endotermní děj,  $\Delta H < 0$ ...exotermní děj)

$H_{fi}$  = výška píku tepelného děje na DSC křivce v absolutní hodnotě vztažená k bodu, který odpovídá počátku tepelného děje



## 5 Ekotoxicita – fytotoxicita

Ke zjištění či odhadu toxických účinků chemických látek na jednotlivé složky životního prostředí se využívají testy ekotoxicity. V případě, že se testy zabývají toxickými účinky chemických látek na rostliny, jedná se o testy fytotoxicity. Fytotoxicita se projevuje jako škodlivá odchylka od normálního vzhledu a růstu rostlin na základě expozice dané chemické látky. Tyto odchylky se zjišťují jak měřením, tak vizuálním hodnocením. Vzhledem ke skutečnosti, že klíčení a časná stadia růstu představují kritickou etapu vývoje rostliny, přičemž rostliny v tomto období citlivě reagují na expozici chemickým látkám, jsou testy fytotoxicity u suchozemských rostlin zaměřeny právě na stadium klíčení, prodlužování kořene a růstu klíčnicích rostlin [59, 60]. Předností testů fytotoxicity je jejich jednoduchost, variabilita a materiálová a ekonomická nenáročnost. Variabilita se týká jak druhů testovacích rostlin, tak způsobu aplikace testované látky. Variabilita s sebou však může přinášet i jisté problémy, protože např. výsledky získané pro určitý rostlinný druh nelze vždy plně extrapolovat na druhy jiné. Proto je vždy nutno pečlivě zvolit kritéria pro výběr druhů testovacích rostlin. Obecně lze konstatovat, že navržené provedení testu (nejen rostlinný druh, ale též způsob aplikace testované látky, pH nebo salinita) může významně ovlivnit interpretaci výsledků [59].

Testů fytotoxicity využívá k hodnocení účinků chemických látek na životní prostředí celá řada organizací, např. Organizace pro ekonomickou spolupráci a rozvoj (*Organization for Economic Cooperation and Development*, OECD), Evropská a Středozevní organizace pro ochranu rostlin (*European and Mediterranean Plant Protection Organization*, EPPO), Agentura ochrany životního prostředí Spojených Států (*Environmental Protection Agency*, EPA) nebo Úřad pro výživu a léky Spojených Států (*Food and Drug Administration*, FDA). Tyto organizace si vytvořily vlastní seznamy testovacích rostlin (jak jednoděložných, tak dvouděložných), přičemž shoda panuje např. na využití následujících druhů: kukuřice setá (*Zea mays*), oves setý (*Avena sativa*), jílek vytrvalý (*Lolium perenne*), locika setá (*Lactuca sativa*) nebo mrkev obecná (*Daucus carota*). O významu, jaký je přikládán testům fytotoxicity, svědčí i skutečnost, že jsou požadovány při registraci či přeregistrování komerčně vyráběných chemických látek [55].

Tak, jako mohou průmyslově vyráběné látky negativně ovlivňovat vývoj a růst rostlin, mohou též rostliny ovlivňovat průmyslové vyráběné látky a materiály, které s nimi přicházejí do styku. Degradační procesy vyvolané nebo podmíněné působením živých organismů jsou označovány jako biodegradace nebo též biokoroze. Práce se proto věnuje nejen možnému působení látek ze skupiny grafenů na rostliny, ale také působení rostlin na tyto látky.

## 5.1 Vycházející předpisy pro stanovení testů ekotoxicity

- Metodika OECD 208/1984;
- Metodický pokyn odboru odpadů ke stanovení ekotoxicity odpadů: Věstník MŽP, 4 (XVII), 2007;
- ČSN EN ISO 14735 – Charakterizace odpadů – Příprava vzorku odpadu pro testy ekotoxicity;
- ČSN EN ISO 11269 – Kvalita půdy – Stanovení účinků znečišťujících látek na půdní flóru.

## 5.2 Ekotoxicita látek skupiny grafenů (fytotoxicita)

Skupinu grafenů (*graphene family*) představují látky odvozené od grafenu – fólie tvořené pouze jednou vrstvou atomů uhlíku uspořádaných do šestiúhelníku (2D) izolované z grafitu (3D). Zkoumání toxických účinků nanomateriálů ze skupiny grafenů se věnovala celá řada studií. Podrobné rešeršní studie [53, 54, 61] pak shrnují současná zjištění týkající se toxických účinků a možných mechanismů toxicity, přičemž se shodují v závěrech, že grafen, grafenoxid (GO) a redukovaný grafenoxid (rGO) vyvolávají toxický účinek, jak při testech *in vitro*, tak *in vivo*. Interpretované výsledky toxicity se liší a závisí na mnoha faktorech, jako jsou fyzická podoba testované látky (pevná fáze, suspenze, plocha, rozměry, koncentrace v suspenzi apod.), způsob její přípravy (znečištění při chemické přípravě či redukcii), v jakém prostředí test toxicity probíhal (vodním, půdním, aerosol) nebo na jaké biologické látce byly testy prováděny (bakterie, zelené řasy, hlístice, korýši, savčí buňky, apod.). Pro GO ve vodném prostředí byly např. publikovány následující údaje týkající se jeho toxicity:

- toxický vůči korýši *Amphibalanus amphitrite* [62];
- toxický vůči mikrobiologické komunitě v odpadních vodách [63];
- netoxický vůči bakterii *Shewanella oneidensis* [32];
- mírně toxický vůči embryím dánia pruhovaného (*Danio rerio*) [64];
- netoxický vůči embryím dánia pruhovaného (*Danio rerio*) [59];
- jak toxický, tak netoxický vůči semenům bobu obecného (*Vicia faba*) [60].

Z této krátké rekapitulace publikovaných výsledků je patrná nejednotnost výstupů. Na interakci s živými systémy má vliv jak koncentrace testované látky, tak funkční skupiny na jejím povrchu, velikost částic, doba expozice, typ exponovaných buněk [65], a podle našeho názoru též čistota testované látky. Všechny tyto proměnné mohou ovlivnit výsledky testů toxicity.

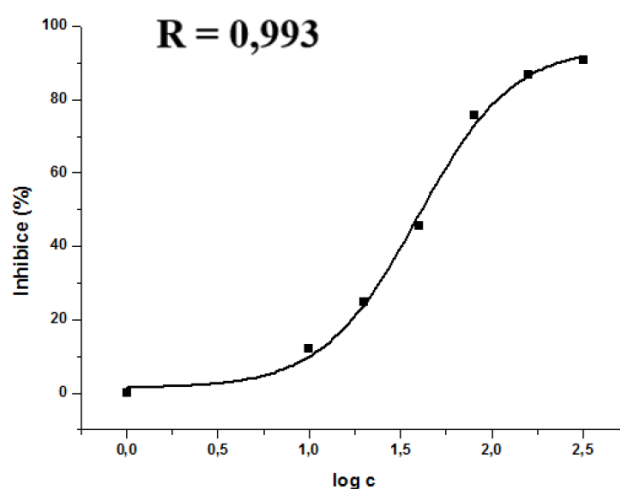
Fytotoxicita grafenu a GO byla analyzována na základě testů provedených se semeny a klíčovými rostlinami rajčete, hlávkového zelí, červeného špenátu a hlávkového salátu [52]. K testování byly využity koncentrace 0 mg/l, 500 mg/l, 1000 mg/l a 2000 mg/l; doba expozice byla 20 dní. Z výsledků testů vyplývá, že při nejvyšší koncentraci došlo u všech

roślin, s výjimkou salátu, k významné redukci růstu, počtu a velikosti listů a současně k nárůstu produkce reaktivních forem kyslíku (*Reactive Oxygen Species*, ROS) a nekrotických symptomů.

Obdobné testy provedl Anjum a kol. se semeny bobu obecného (*Vicia faba*) [60]. Semena byla vystavena různým koncentracím suspenze GO (suspenze obsahovala částice velikosti 0,5 - 5  $\mu\text{m}$  vytvořené z jednoduché dvojvrstvy GO). Testována byla suspenze GO v koncentračním rozsahu 0 - 1600 mg/l. Studie odhalila jak pozitivní, tak negativní vliv na růstové parametry [60]. Pozitivní vliv byl zjištěn u koncentrací GO 400 a 800 mg/l. U ostatních koncentrací, jak nižších, tak vyšších, byl dopad na růstové parametry bobu negativní. Negativní vliv byl indikován poklesem růstových parametrů, zvýšenou aktivitou enzymů rozkládajících peroxid vodíku a zvýšenou úrovní úniku elektrolytu (porušení stability buněčné membrány), zvýšenou hladinou peroxidu vodíku a oxidací lipidů a proteinů [60]. Tyto výsledky dokazují složitost interpretace výsledků fytotoxicity. Otázkou zůstává, proč právě uvedené koncentrace GO optimalizovaly fyziologický proces klíčení a růstu.

### 5.3 Výsledky testů semichronické toxicity na různých semenech

Pro zajištění správnosti měření se jako první provedl test na standardu.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (dichroman draselný) pro koncentrační řadu 0, 10, 20, 40, 80, 160, 320 mg/l, která byla souběžně připravena s ředícím roztokem. Po vyhodnocení byla stanovena hodnota  $\text{IC}_{50} = 39,33 \pm 1,09$  mg/l. Rozmezí referenční hodnoty elongace kořene *Sinapis Alba* L. pro dichroman draselný je 10 - 50 mg/l, ověření bylo v souladu dle metodického pokynu MŽP [66]. Výsledky se vyhodnocovaly pomocí softwaru Origin 9.0. Sigmoidní inhibice závislosti elongace kořene *Sinapis Alba* L. na log koncentrace pro dichroman draselný se nachází na Obrázku 18.



Obrázek 18: Sigmoidní inhibice závislosti elongace kořene *Sinapis Alba* L. na log koncentrace pro  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

### 5.3.1 Testování ekotoxicity uhlíkatých nanofólií na semenech *Sinapis Alba L*

V rámci disertační práce byla provedena řada experimentů zabývajících se studiem toxicity u námi připravených produktů, kde se prvotně stanovovala ekotoxicita prostřednictvím kontaktních testů fytotoxicity. Byly zjištěny inhibice (elongace) růstu kořene vždy pro semena *Sinapis Alba L.* nacházející se na dané fólii, ale také pro semena, která byla inkubována mimo fólie. V Tabulce 4 můžeme vidět souhrnné výsledné parametry hybridních fólií, které byly testovány. Nejtoxicičtější se jevila hybridní fólie grafen oxidu a fullerenu C<sub>60</sub>, nejméně toxická byla fólie grafen oxidu (inhibice kalkulována pro semena *Sinapis Alba L.* na fólii – přímý kontakt). Fólie s nejvyšší toxicitou pro semena mimo fólii (nepřímý kontakt) byla zjištěna pro hybrid GO-biochar a nejméně škodlivá byla fólie grafen oxidu. Dané testy byly zopakovány pro jejich potvrzení a získané výsledky byly následně způměrovány.

Tabulka 4: Souhrnné průměrné hodnoty klíčivosti semen na hybridních fóliích a inhibice růstu kořene (IC)

Materiál	Průměrná váha fólií (g)	Průměrná klíčivost semen na/mimo fólii (%)	Průměrná IC pro semena na fólii (%)	Průměrná IC pro semena mimo fólii (%)
fólie GO-C <sub>60</sub>	0,00979	100/100	75,00±1,14	-12,50±1,52
fólie GO-CF	0,00220	100/100	69,12±1,04	7,76±1,34
fólie GO-biochar	0,01045	95/95	70,02±1,20	33,34±1,24
fólie C <sub>60</sub> -GO-PCL	0,01705	100/95	65,77±1,02	20,85±1,02
fólie GO-C <sub>60</sub> -PCL	0,02305	90/95	71,16±1,14	10,46±1,25
fólie GO	0,00709	95/95	22,33±1,08	-32,52±1,08
fólie GO-MWCNT	0,0096	100/100	57,59±1,02	20,02±1,02

\* Vysvětlivky: biochar 4073

### 5.3.2 Testování ekotoxicity připravených modifikací biocharu 4073 na semenech *Sinapis Alba L.*

Pro pilotní testy zjištění fytotoxicity biocharu 4073 a jeho modifikací, viz reakční schéma na Obrázku 19, jsme zvolili kontaktní testy inhibice klíčivosti a růstu kořene. Jako testovací organismus byla zvolena hořčice setá (*Sinapis alba L.*), označovaná též hořčice bílá. Testy byly provedeny podle upraveného postupu uvedeného v Příloze č. 1 Metodického pokynu odboru odpadů ke stanovení ekotoxicity odpadů [66]. Do Petriho misek vyložených navlhčeným filtračním papírem bylo u kontrolního vzorku rovnoměrně rozmístěno 20 semen. U testovacích vzorků byla, vzhledem k omezenému množství připravených nanomateriálů, do každé misky nasypána navážka, viz Tabulka 5, (paralelní stanovení pro každý vzorek). Na navážku bylo umístěno 10 semen a do prostoru kolem

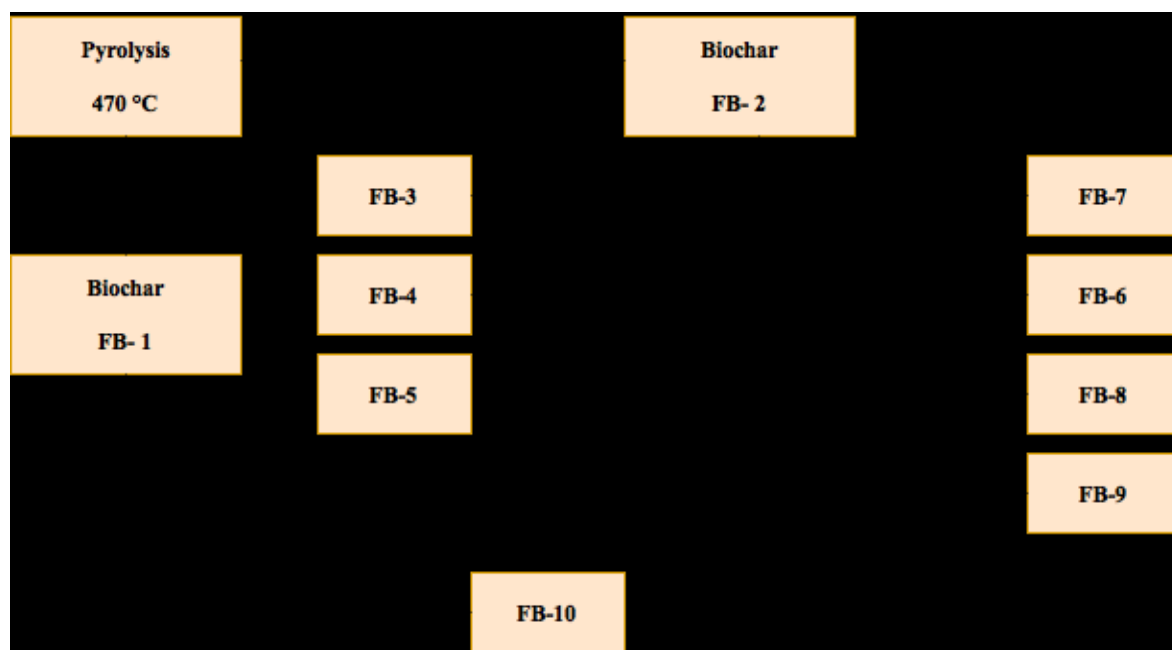
vzorků bylo rovnoměrně rozmístěno 10 semen obdobně, jako u kontrolního vzorku. Semena byla inkubována ve tmě při teplotě 21°C po dobu 72 hodin.

Pro jeden typ folie byla vždy provedena dvě paralelní stanovení. Na základě měření délky kořene (elongace kořene) klíčnicích rostlin byla vypočtena hodnota inhibice růstu kořene pro semena umístěná na folii a mimo ni podle výpočetního vztahu, viz rovnice 1:

$$IC = \frac{(L_c - L_v)}{L_c} \cdot 100 \quad (1)$$

kde  $IC$  je inhibice růstu kořene (%),  $L_c$  je aritmetický průměr délky kořene v kontrole (mm),  $L_v$  je aritmetický průměr délky kořene v testovacím roztoku (mm) [66, 67].

Jak je patrné z Tabulky 5, ovlivnil růst kořene nejméně vzorek FB4. Ostatní vzorky zpomalily růst kořene v mnohem větší míře a jejich inhibiční vliv je v podstatě srovnatelný, nejvíce toxické se jevily vzorky FB6 a FB8. U semen umístěných v testovacích vzorcích mimo navážky nebyl patrný žádný výrazný inhibiční vliv, s výjimkou vzorku FB10. V okolí vzorků většinou došlo dokonce k pozitivnímu vlivu na růst kořene, který byl nejvýraznější opět pro vzorek FB4. V rámci pilotního testování však byl použit pouze omezený počet semen a zjištěné výsledky tak pro nás mají zejména informativní charakter. U biocharu se kromě toxicity také určila především jeho tepelná stabilita pomocí TGA a DSC křivek a termická analýza pomocí infračervené spektroskopie [68], ale z důvodu omezení délky obsahu disertační práce se tyto výsledky nachází pouze v našich člancích věnovaných biocharu.



Obrázek 19: Schéma modifikovaného biocharu

\*Vysvětlivky: Biochar 4073

Tabulka 5: Souhrnné průměrné hodnoty klíčivosti semen u různě modifikovaného biocharu a inhibice růstu kořene (IC)

Biochar	Průměrná váha vzorku (g)	Průměrná klíčivost semen (%)	Průměrná IC u přímého kontaktu (%)	Průměrná IC pro nepřímý kontakt (%)
<b>FB 1</b>	<sup>-1</sup>	<sup>-1</sup>	<sup>-1</sup>	<sup>-1</sup>
<b>FB 2</b>	<sup>-2</sup>	<sup>-2</sup>	<sup>-2</sup>	<sup>-2</sup>
<b>FB 3</b>	0,3856	100/100	50,09±1,13	-33,33±1,23
<b>FB 4</b>	0,1950	100/100	-26,14±1,03	-104,55±1,18
<b>FB 5</b>	0,2617	100/100	46,02±1,04	-31,82±1,07
<b>FB 6</b>	0,03598	35/100	93,60±1,20	-2,90±1,02
<b>FB 7</b>	<sup>-3</sup>	<sup>-3</sup>	<sup>-3</sup>	<sup>-3</sup>
<b>FB 8</b>	0,0220	50/95	85,75±1,02	-1,16±1,10
<b>FB 9</b>	0,0179	90/95	61,47±1,08	8,52±1,25
<b>FB 10</b>	0,0087	100/100	61,86±1,02	24,60±1,42

Vysvětlivky: <sup>1</sup> Test nebylo možné vyhodnotit.

<sup>2</sup> Výsledná koncentrace pro tento vzorek byla IC<sub>50</sub> 54,65±1,15 g/l.

<sup>3</sup> Pro tento vzorek nebylo možno test provést.

Jako další test, kterým se zjišťovala a zkoumala toxicita u vybraných nanomateriálů, je test semichronické toxicity na semenech. Podle metodiky OECD se nasadí semena hořčice bílé do vodného výluhu. Semena se kultivují na podložkách, které jsou napuštěné roztokem, a porovnávají se se semeny, které jsou nasazené na podložkách s ředicím roztokem. Samotný test je jednoduchý, finančně nenáročný, co ho ale znevýhodňuje oproti ekotoxickým testům např. na bakteriích, je jeho doba provedení 3 dny, která ho činí časově náročným. Potřebné pomůcky jsou: filtrační papíry, Petriho misky, odměrné baňky, pipety, teploměr, milimetrové měřítko, pH metr a semena. Také se musí naředit výchozí roztok testované látky a ředicí roztok dle ISO 7346 [67].

Výpočet inhibice růstu kořene při jejich aplikaci na/mimo fólie je v měření délky kořene (elongace kořene) po ukončení testu podle výpočetního vztahu, viz Rovnice 1:

$$IC = \frac{(L_c - L_v)}{L_c} \cdot 100 \quad (1)$$

kde  $IC$  je inhibice růstu kořene v %,  $L_c$  je aritmetický průměr délky kořene v kontrole v mm,  $L_v$  je aritmetický průměr délky kořene v testovacím roztoku v mm.

V Tabulce 6 jsou uvedeny výsledné hodnoty koncentrací (IC<sub>50</sub>, IC<sub>20</sub>, IC<sub>80</sub> [g/l]) pro zkoumané biochary, testované v přímém kontaktu na *Sinapis alba* L., doba testu 72

hodin, teplota experimentu 21 °C. Na Obrázku 20 (a–d) jsou znázorněny výsledné sigmoidy (grafy závislosti inhibice na logaritmu koncentrace). Na Obrázku 21 se nachází ukázka koncentrační řady pro biochar (II)<sub>3</sub>.

Tabulka 6: Výsledky inhibice biocharů (kontaktní test), semichronický test na *Sinapis alba* L., sigmoidální funkce ( $\chi^2$ ), teplota experimentu: 22,5 °C, kontaktní čas: 72 hodin

Materiál	IC <sub>50</sub> (g/l)	IC <sub>20</sub> (g/l)	IC <sub>80</sub> (g/l)	R <sup>2</sup>	R
Biochar (I)	*	*	*	*	*
Biochar (II)	54,65±1,15	19,53	152,93	0,9975	0,9987
Biochar (II) <sub>1</sub>	74,78±1,06	52,32	106,91	0,9951	0,9975
Biochar (II) <sub>2</sub>	72,51±1,27	40,56	129,61	0,9864	0,9932
Biochar (II) <sub>3</sub>	68,12±1,05	39,22	118,33	0,9980	0,9990
Biochar (IV)	78,03±1,10	+	657,79	0,9960	0,9980

Poznámka: \* stimulace růstu kořínků hořčice bílé, + nelze vyhodnotit.

Biochar (I): Pyrolýza digestátu o složení 80 % kukuřice, 20 % celulóza, 470 °C, 15 min.

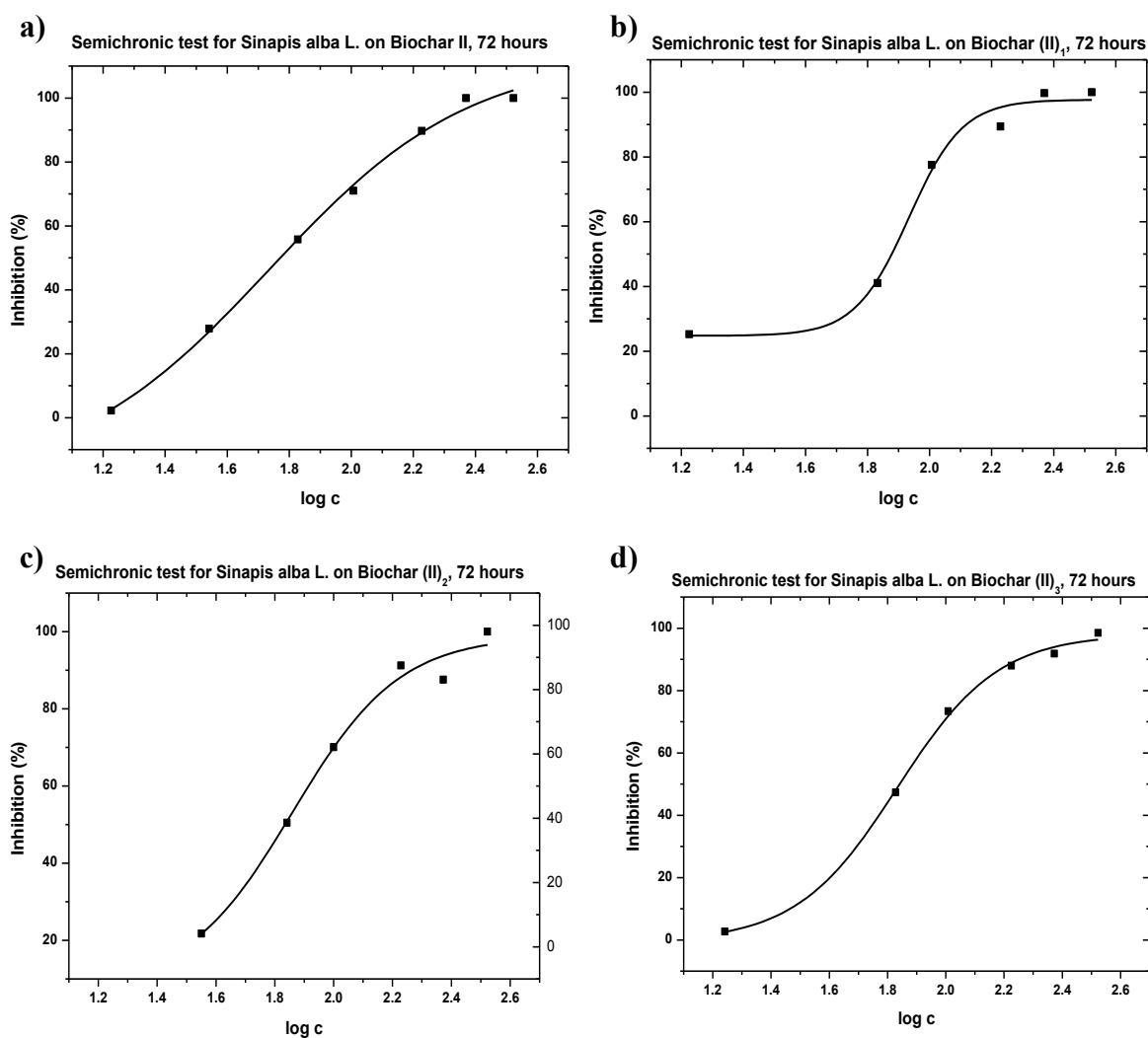
Biochar (II) Pyrolýza digestátu z kukuřičné siláže, 600 °C, nárůst teploty °C/min.

Biochar (II)<sub>1</sub> Modifikace biocharu před pyrolýzou: 40 g digestátu: 10 g suspenze GO, pyrolýza viz Biochar (I).

Biochar (II)<sub>2</sub> Modifikace biocharu před pyrolýzou: 40 g digestátu: 20 g suspenze GO, -/-.

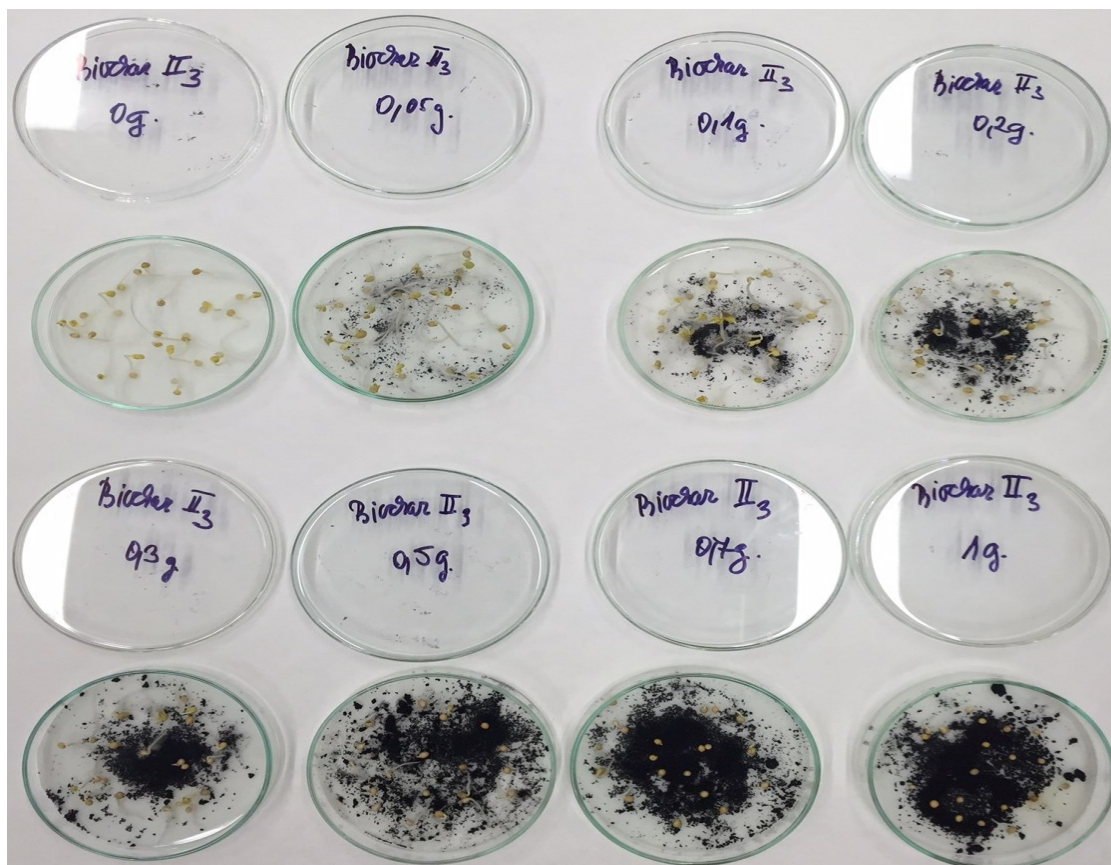
Biochar (II)<sub>3</sub> Modifikace biocharu před pyrolýzou: 40 g digestátu: 40 g suspenze GO, -/-.

Biochar (IV) Pyrolýza digestátu o složení 80 % kukuřice, 20 % celulóza, 470 °C, 15 min, 2,5 mletí (biochar výrobní šarže 4073).



Obrázek 20: Výsledné sigmoidy semichronického kontaktního testu toxicity na *Sinapis alba* L. pro materiály: a) biochar (II), b) biochar (II)<sub>1</sub>, c) biochar (II)<sub>2</sub>, d) biochar (II)<sub>3</sub>





Obrázek 21: Koncentrační řady modifikovaného biocharu II<sub>3</sub> testovaného na *Sinapis Alba L.* [autor]

Z výsledků bylo zjištěno, že nejmenší 50% inhibice růstu u semen hořčice u kontaktního semichronického testu měla zkoumaná látka biochar II (54,65 g/l). Nejvyšší hodnotu IC<sub>50</sub>, která byla nejméně toxická, měl materiál biochar (II)<sub>1</sub> (85,72 g/l). U vzorku biochar (I) došlo naopak ke stimulaci růstu semen, z tohoto důvodu nebyly hodnoceny jednotlivé hodnoty IC<sub>20</sub>, IC<sub>50</sub> a IC<sub>80</sub>. Dále byly vypočteny hodnoty IC<sub>20</sub> a IC<sub>80</sub>, které charakterizují rozsah růstové reakce na semena hořčice. Pro hodnoty IC<sub>50</sub> jsou dále uvedeny odchylky a další parametry, které byly vypočítány, například hodnota korelačního koeficientu u sigmoidy.

### 5.3.3 Testování ekotoxicity biocharu 4073 v půdě a písku

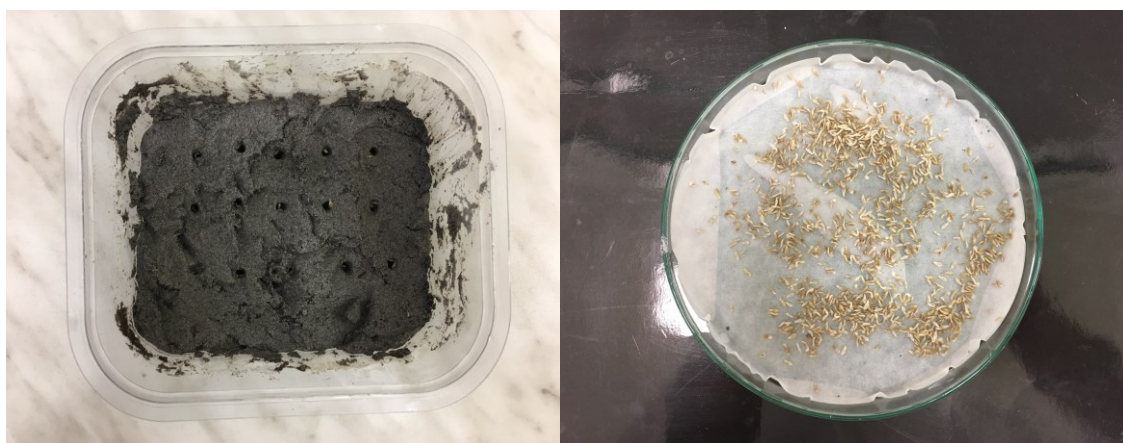
Další výsledky byly získány kontaktním testem půdy a dvou typů biocharu 4073: původního a z úletu na hlávkovém salátu (*Lactuca sativa*). Vzorky byly testovány jak v půdě o složení rašelina 10 %, kaolin 20 %, písek 70 %, tak i čistě jen v písku.

#### Pracovní postup experimentu

Postup testu byl v souladu s ČSN EN ISO 11269 – Kvalita půdy – Stanovení účinků znečišťujících látek na půdní flóru. Navázala se směs biocharu s půdou, či pískem do plastových nádobek v poměru 1 g biocharu: 1000 g půdy/písku, 5 g biocharu: 1000 g půdy/písku, 10 g biocharu: 1000 g půdy/písku a 100 g biocharu: 1000 g půdy/písku

a kontrolní stanovení pro každou řadu bez biocharu. Navážky byly stejné pro oba testované biochary, do každé směsi byl dále přidán uhličitan vápenatý na úpravu pH (2 g do každé misky) a směs byla důkladně promíchána a ovlhčena destilovanou vodou, aby vznikla správná konzistence půdy/písku, následně byla ponechána odstát 24 hodin. Paralelně se dala naklíčit semena hlávkového salátu (*Lactuca sativa*) odrůda safír. Semena se vložila na ovlhčený filtrační papír do Petriho misky a byla ponechána 24 hodin, aby naklíčila.

Další den se naklíčená semínka (15 kusů) vložila vždy s milimetrovým klíčkem dolů do důlku v půdě či písku, v síti 5x3 (5 semínek ve 3 řadách s pravidelným rozestupem), viz Obrázek 22. Hotové nádoby byly vloženy na 120 hodin do termostatu s teplotou 25 °C. Po 120 hodinách byl proveden odečet klíčků a výpočet výsledných inhibic pro jednotlivá stanovení.



Obrázek 22: Ukázka nasazení předklíčených semen hlávkového salátu do sítě 5x3[autor]

## Dílčí výsledky a diskuze

Tabulka 7: Stanovení účinků biocharu 4073 (původního typu) na půdní flóru.

Vzorek / materiál	Poměr vzorku a půdy	Inhibice (%)
biochar původní/půda	1g/1000g	*-21,60
biochar původní /půda	5g/1000g	*-31,20
biochar původní /půda	10g/1000g	*-66,50
biochar původní /půda	100g/1000g	*-25,80

Tabulka 8: Stanovení účinků biocharu 4073 (z úletu) na půdní flóru.

Vzorek / materiál	Poměr vzorku a půdy	Inhibice (%)
biochar z úletu/půda	1g/1000g	*-38,50
biochar z úletu /půda	5g/1000g	*-22,00
biochar z úletu/půda	10g/1000g	*-60,70
biochar z úletu /půda	100g/1000g	20,60

Tabulka 9: Stanovení účinků biocharu 4073 (původního typu) v písku.

Vzorek / materiál	Poměr vzorku a písku	Inhibice (%)
biochar původní/písek	1g/1000g	6,10
biochar původní /písek	5g/1000g	25,60
biochar původní /písek	10g/1000g	46,20
biochar původní /písek	100g/1000g	8,40

Tabulka 10: Stanovení účinků biocharu 4073 (z úletu) v písku

Vzorek / materiál	Poměr vzorku a písku	Inhibice (%)
biochar z úletu/písek	1g/1000g	24,80
biochar z úletu /písek	5g/1000g	44,20
biochar z úletu/písek	10g/1000g	44,50
biochar z úletu /písek	100g/1000g	86,30

**Vysvětlivka:** \*stimulace

Srovnání účinků biocharů v půdě a písku výsledky byly velmi odlišné. Prokázali jsme odlišné chování nanočástic v písku a půdě, viz hodnoty v Tabulkách 7 - 10. Největší toxicitu vykazoval biochar z úletu v písku, a to již od koncentrace 5 g biocharu na 1000 g půdy, výsledná inhibice 44,20 %, ve vyšších navážkách byly inhibice 44,50 % a 86,30 % viz Tabulka 10, Obrázek 23. Tyto hodnoty jsou podle vyhlášky 94/2016 Sb. O hodnocení nebezpečných vlastností odpadů považovány za toxické (inhibice nebo stimulace nad 30 % pozitivní toxicity).





Obrázek 23: Ukázka klíčivosti u nejtoxičtější látky biochar z úletu v písku [autor]



Obrázek 24: Ukázka klíčivosti u vzorků testovaných v půdě [autor]

Náš opakovaný experiment půdního testu klíčivosti a růstu hlávkového salátu prokázal jiný vliv biocharu v přítomnosti organické hmoty a minerálů. Došlo k stimulaci růstu hlávkového salátu, a to vyšší než 30 % oproti slepému pokusu, viz Tabulka 7 - 8, Obrázek 24, takže podle citované normy lze hovořit o tzv. „pozitivní toxicitě“.

V současné době není jednoznačný názor na vliv a chování biocharů v půdním prostředí. Už samotný biochar může být ovlivněn složením zdrojové biomasy, způsobem jejího

zpracování (pyrolýza, hydropyrolýza, teplota, délka pyrolýzy, modifikace při pyrolýze) a jeho koncentrací v půdě, a to zde pomíjíme složitost (variabilitu) půdy, její fyzikální, chemické a biologické složení, či vlastnosti. Odpověď na tyto otázky nedává ani rešeršní publikace v erudovaném časopisu *European Journal of Soil Science* „*Interactions between biochar stability and soil organisms: review and research needs*“ [69]).

Čím se článek zabývá, vyplývá i z členění obsahu kapitol s tématy, vlivem organické půdní hmoty, vlivem vegetace a půdních minerálů, degradací biocharu a otázkou je zda biochar zdrojem potravy pro mikroorganismy apod.

Zároveň byly položeny otázky, na které nejsou jednoznačné odpovědi např.:

- podporuje biochar kořenové exudanty;
- co způsobuje interakci biocharových částic s částicemi jílů a půdní organickou hmotou;
- vliv půdní fauny;
- mineralizace biocharu.

S příslušnými citacemi připouští jak negativní, tak pozitivní efekt biocharu v půdním systému. Pozitivní vliv je přičítán [70, 71] kontaktu se složkami půdní organické hmoty, sorpce organických látek na povrchu biocharu vedoucí k mikrobiologickému růstu na jeho povrchu, což podporuje nárůst mikrobiální biomasy a ztrátě C. Závěrem k našemu testu můžeme konstatovat, že chování biocharu jeho stimulace růstu hlávkového salátu je ovlivněno přítomností organické půdní hmoty a půdních minerálů. Naše testy prokázaly intenzivnější inhibici růstu v prostředí písku u biocharu z úletu, toto lze teoreticky vysvětlit silnějším vlivem perzistentních radikálů v prostředí, kde nejsou přítomny organické molekuly.

#### 5.3.4 Testování ekotoxicity u různě připravených a redukovaných GO

Pro testování účinku různě připravených a redukovaných GO na klíčící rostliny jsme využili citlivosti klíčících semen hořčice bílé *Sinapis alba* v počátečních stadiích vývoje rostliny na jedovaté látky (OECD Metodika 208/1984). Navážky jednotlivých produktů se pohybovaly v rozmezí cca 0,10–0,11 g. Pro každé ředění se vypočítal aritmetický průměr délky kořenů  $L$  v mm z obou paralelních stanovení a inhibice  $I$  (popř. stimulace) růstu kořene v toxické látce v porovnání s nasazenou kontrolou. Inhibice nebo stimulace růstu kořene se vypočítá podle Rovnice 1:

$$IC = \frac{(L_c - L_v)}{L_c} \cdot 100 \quad (1)$$

kde je:  $I$  inhibice nebo stimulace růstu kořene (%)

$I < 0$  ..... stimulace

$I > 0$  ..... inhibice

$L_c$  průměrná délka kořene v kontrole (mm)

$L_v$  průměrná délka kořene ve vzorku (mm)

Pro následné srovnání různě připravených a různě redukovaných GO byly vybrány tyto produkty:

- GO (Hummers-KMnO<sub>4</sub>);
- GO (KClO<sub>3</sub>);
- rGO (redukce provedená kyselinou askorbovou. KClO<sub>3</sub>);
- rGO UV(redukce pomocí UV, Hummers);
- GO-Biochar (KClO<sub>3</sub>);
- Grafen (metoda CVD Slovensko – STU Bratislava).

Tabulka 11: Testování ekotoxicity u různě připravených a redukovaných GO

rGO (asko)	rGO UV	GO (Hummers)	GO (KClO <sub>3</sub> )	GO-Biochar (KClO <sub>3</sub> )	grafen
32,79	5,43	31,70	18,28	31,71	-
inhibice	inhibice	inhibice	inhibice	inhibice	nelze vyhodnotit

\*Biochar výrobní šarže 4073

Daleko toxičtější se jevil rGO (kyselina askorbová) oproti rGO připravenému pomocí UV záření, což ověřuje nižší toxicitu u produktů připravených bez dalších chemických příměsí pomocí alternativních příprav hybridních produktů. Zjištěná toxicita u různě připravených GO byla rovněž odlišná.

### 5.3.5 Testování ekotoxicity u připravených kompozitních produktů biochar-MnO<sub>x</sub>

Pro testování účinku produktů kompozitu Biochar-MnO<sub>x</sub> na klíčící rostliny jsme využili citlivosti klíčících semen hořčice bílé *Sinapis alba*, salátu hlávkového *Lactuca sativa*, řeřichy seté *Lepidium sativum* a ředkve seté *Raphanus sativus* v počátečních stádiích vývoje rostliny na jedovaté látky (OECD Metodika 208/1984). Navážky jednotlivých produktů se pohybovaly v rozmezí cca 0,10 - 0,11 g. Pro každé ředění se vypočítal aritmetický průměr délky kořenů  $L$  v mm z obou paralelních stanovení a inhibice  $I$  (popř. stimulace) růstu kořene v toxické látce v porovnání s nasazenou kontrolou. Inhibice nebo stimulace růstu kořene se počítaly podle Rovnice 1:

$$IC = \frac{(L_c - L_v)}{L_c} \cdot 100 \quad (1)$$

kde je:  $I$  inhibice nebo stimulace růstu kořene (%)

$I < 0$  ..... stimulace

$I > 0$  ..... inhibice

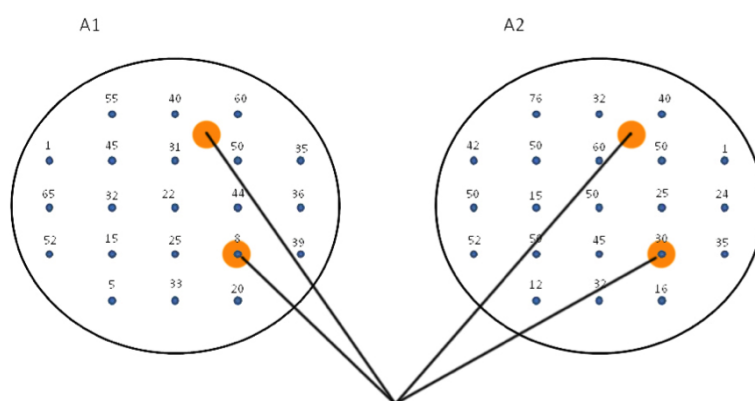
$L_c$  průměrná délka kořene v kontrole (mm)

$L_v$  průměrná délka kořene ve vzorku (mm)

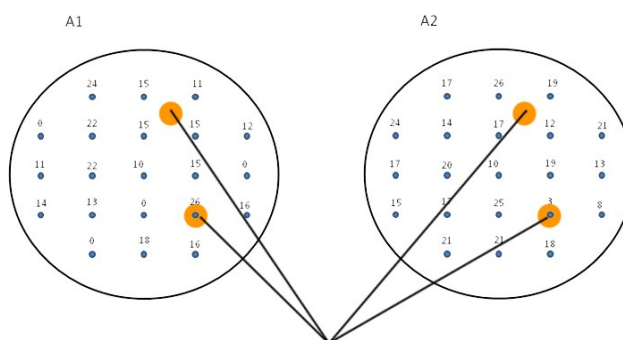
### Ukázka výpočtu odečtu délky kořenů pro produkt A:

$I_1 = 16,07 > 0$  (inhibice)

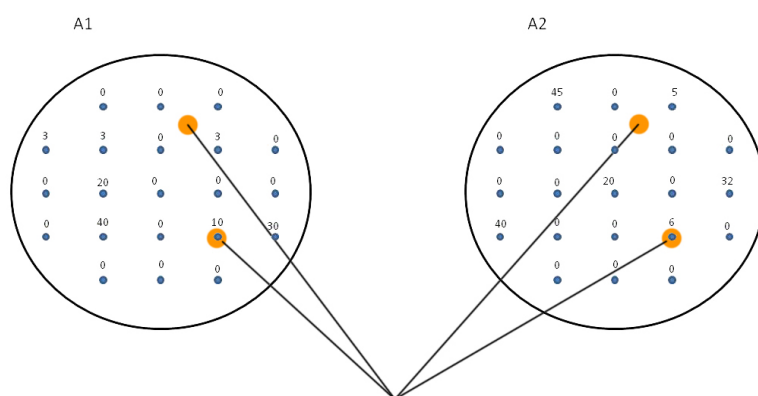
Na Obrázcích 25 - 28 je grafický příklad umístění semen hořčice, salátu, ředichy a ředkve u testovaného produktu A (mikrovlnné záření). Z nich je patrné, že u poloviny vzorků byl přímý kontakt se semenem, druhá polovina vzorků byla umístěná mezi semeny.



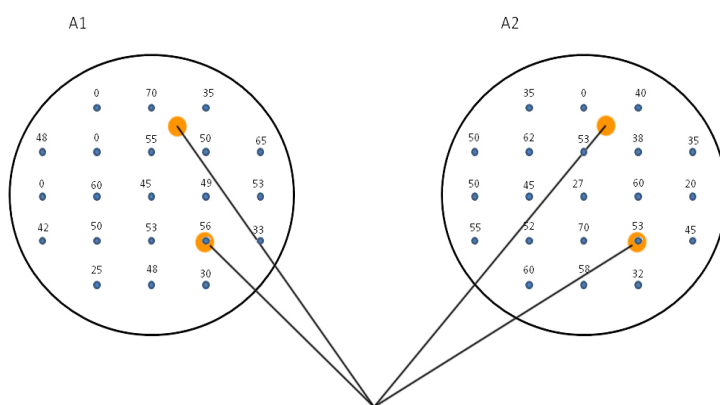
Obrázek 25: Výsledná síť u produktu A kompozitu Biochar-MnOx (hořčice bílá)



Obrázek 26: Výsledná síť u produktu A kompozitu Biochar-MnOx (salát hlávkový)



Obrázek 27: Výsledná síť u produktu A kompozitu Biochar-MnOx (řeřicha setá)



Obrázek 28: Výsledná síť u produktu A kompozitu Biochar-MnOx (ředkev setá)

Tabulka 12: Souhrnné délky kořenů u testů fytotoxicity pro semena *Sinapis alba* L.

Hořčice bílá ( <i>Sinapis alba</i> L.)			
Produkt	Ø délka kořene přímý kontakt (mm)	Ø délka kořene v systému (mm)	*I/S
A (mikrovlnné záření)	19	35,71	I / 16,07
B (HCl)	7,5	28,33	I / 33,6
C (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	6,5	27,67	I / 36,38
D (kyselina askorbová)	42,5	34,21	I / 19,59
E (biochar)	11,5	43,54	S / -2,34



Tabulka 13: Souhrnné délky kořenů u testů fytotoxicity pro semena *Lactuca sativa*.

Salát hlávkový ( <i>Lactuca sativa</i> )			
Produkt	Ø délka kořene přímý kontakt (mm)	Ø délka kořene v systému (mm)	*I/S
A (mikrovlnné záření)	14,5	15,04	S / -49,06
B (HCl)	18,0	13,45	S / -33,25
C (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	6,5	12,88	S / -27,59
D (kyselina askorbová)	8	10,3	S / -2,12
E (biochar)	10,5	13,0	S / -28,77

Tabulka 14: Souhrnné délky kořenů u testů fytotoxicity pro semena *Lepidium sativum*.

Řeřicha setá ( <i>Lepidium sativum</i> )			
Produkt	Ø délka kořene přímý kontakt (mm)	Ø délka kořene v systému (mm)	*I/S
A (mikrovlnné záření)	8	6,12	I / 6,43
B (HCl)	0	8,64	S / -32,1
C (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	0	6,94	S / -6,31
D (kyselina askorbová)	0	9,19	S / -40,53
E (biochar)	26	7,31	S / -10,52

Tabulka 15: Souhrnné délky kořenů u testů fytotoxicity pro semena *Raphanus sativus*.

Ředkev setá ( <i>Raphanus sativus</i> )			
Produkt	Ø délka kořene přímý kontakt (mm)	Ø délka kořene v systému (mm)	*I/S
A (mikrovlnné záření)	54	43,02	I / 0,86
B (HCl)	53,5	38,9	I / 10,35
C (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	41,5	39,88	I / 8,1
D (kyselina askorbová)	59	37,31	I / 14,03
E (biochar)	61	52,02	S / -19,83

Vysvětlivky k Tabulkám 12, 13, 14, 15: \*I-inhibice, S-stimulace

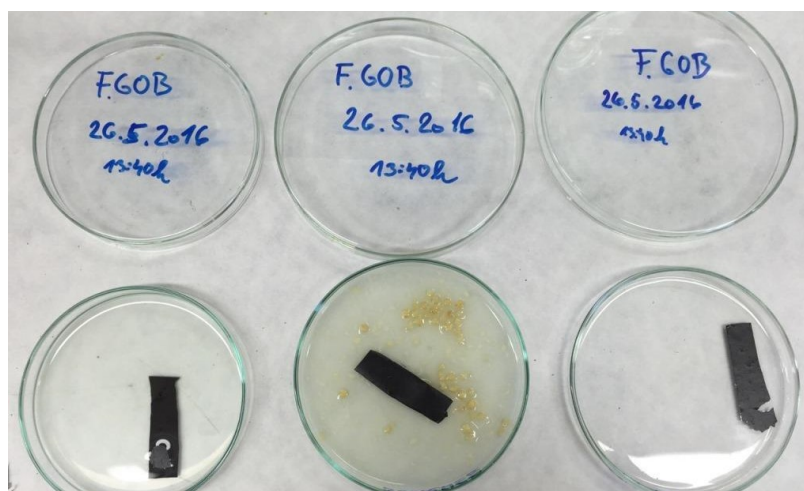
U všech semen měl biochar vůči semenům stimulační účinek, největší u salátu, nejmenší u hořčice, viz Tabulky 12 - 15. Kompozity měli stimulační účinky vůči semenům salátu a řeřichy, výjimka byla v případě produktu A, kde byla u řeřichy nízká inhibice. Nejvyšší stupeň inhibice růstu kořenů, a to u všech kompozitů, byl u semen hořčice bílé. V případě ředkve je délka kořínků větší při přímém kontaktu s kompozitem, než byl průměr souboru. V případě semen řeřichy, byl zaznamenán při přímém kontaktu s produkty B, C, D nulový růst kořene, i když systém jako celek se choval stimulačně.

#### 5.4 Testování extraktu ze semen hořčice bílé na fólie látek ze skupiny grafenu

Jak je uvedeno výše, byla u extraktu ze semen pískavice řecké seno (*Trigonella foenum-graecum*) popsána schopnost redukovat GO [72]. Semena pískavice se stejně jako semena hořčice používají v potravinářství jako koření a jsou označována za přírodní antioxidanty. Pokud porovnáme složení semen a extraktů připravených ze semen, lze konstatovat, že obsahují řadu shodných látek a vykazují antioxidační aktivitu [73, 74]. Na základě této skutečnosti předpokládáme, že extrakt z klíčících semen hořčice bude schopen redukovat GO obdobně, jako extrakt ze semen pískavice.

##### Materiál a metody

Semena hořčice bílé byla zalita destilovanou vodou a ponechána 48 hodin klíčit. Následně byla naklíčená semena v třecí misce rozdrcena, zalita destilovanou vodou a extrahována po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě. Pro vlastní experimenty byl extrakt využit jak v surovém stavu, tak přefiltrovaný. Pro testování byla zvolena folie GO-biochar (2:1); použity byly folie o rozměrech 10x30 mm. Folie byly umístěny do Petriho misek a byly přelity destilovanou vodou (kontrola), suspenzí extraktu a filtrátem extraktu (použito vždy 10 ml), viz Obrázek 29. Folie byly po dobu 72 hodin inkubovány při teplotě 6 °C. Následně byly folie z misek vyňaty a vysušeny při teplotě 35 °C.



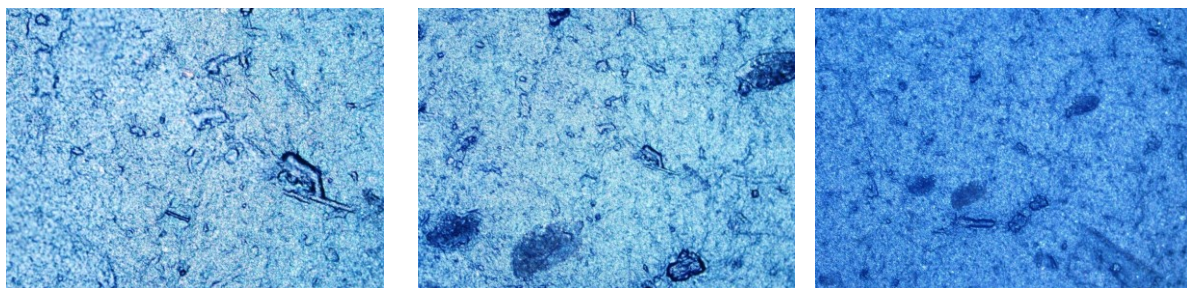
Obrázek 29: Uspořádání experimentu zaměřeného na vliv extraktu ze semen na fólie látek ze skupiny grafenu; zleva folie v destilované vodě, surovém extraktu ze semen a filtrátu extraktu [autor]

### Dílčí výsledky

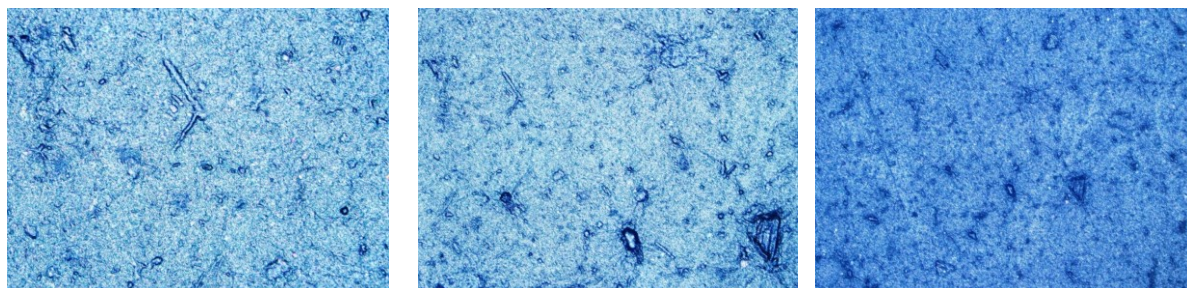
U folií, které byly inkubovány v extraktu ze semen, byly pouhým okem patrné morfologické změny. Tyto změny byly prokázány při zvětšení pod mikroskopem a jsou zřejmé z mikroskopických snímků na Obrázku 30. Působením látek extrahovaných z klíčících semen došlo k narušení povrchové struktury folií.



a) povrch folie GO-biochar inkubované v destilované vodě; zleva zvětšení 20x, 10x, 5x;



b) povrch folie GO-biochar inkubované ve filtrátu extraktu; zleva zvětšení 20x, 10x, 5x;



c) povrch folie GO-biochar inkubované v surovém extraktu (suspenzi); zleva zvětšení 20x, 10x, 5x.

Obrázek 30: Srovnání povrchů folií GO-biochar inkubovaných v destilované vodě (a), ve filtrátu extraktu (b) a v surovém extraktu (suspenzi) (c) při různém zvětšení

### 5.5 Výsledky a diskuze

Výsledky našich experimentů potvrdily variabilitu ve výsledcích publikovaných studií, a to i v případě, že je pro testování použit jeden druh testovacího organismu (rostliny) a je sledován vliv jedné chemické látky. Z výsledků vyplývá, že fytotoxicita je závislá na velikosti částic testované látky, na její koncentraci a na cestě vstupu do organismu. Při úvahách o vlivu nanomateriálů ze skupiny grafenů na suchozemské rostliny je třeba

vzít v úvahu také skutečnost, na tyto látky interagují s biomolekulami, jako jsou proteiny, sacharidy, lipidy a nukleové kyseliny. Deriváty grafenu např. adsorbují proteiny za vzniku biokonjugátů, které destabilizují lipidovou membránu [75]. Podobně je na povrch derivátů grafenu pevně adsorbována jednovláknová DNA a RNA, což by mohlo být příčinou genotoxicity zjištěné u některých nanomateriálů.

Toxický účinek látek ze skupiny grafenů je možno vysvětlit zvýšenou produkcí ROS indukovanou jejich přítomností jak na povrchu, tak i uvnitř buněk testovaného organismu. Vedle zvýšené produkce ROS (Reactive oxygen species), jejíž vizualizace probíhá pomocí peroxidu vodíku, dochází také k masivnímu úniku elektrolytů, což ukazuje, že dochází k oxidačnímu stresu. Současně je viditelné poškození v podobě nekrotických lézí [52, 76]. Vznik ROS při kontaktu s látkami ze skupiny grafenů by mohl souviset s hypersenzitivní reakcí, odpovědí rostlinných buněk na napadení patogenními mikroorganismy. Při této reakci stojí zvýšená produkce ROS na počátku programované buněčné smrti [77, 78].

Na základě výsledků experimentů popsaných v publikacích zaměřených na zelenou redukci lze předpokládat, že k obdobným redukčním reakcím došlo i v průběhu námi provedených experimentů. V místech, kde byla semena a kořeny klíčících rostlin v kontaktu s foliemi, byly na první pohled patrné morfologické změny, které potvrdily i mikroskopické snímky folií. Podobný vliv jako semena měl na folie též extrakt z klíčících semen. Je tedy zřejmé, že chemické látky produkované klíčovými rostlinami reagují s látkami z rodiny grafenů a mění jejich charakter. Zůstává však otázkou, zda jejich dlouhodobé působení může být počáteční fází biodegradčního procesu. Všechny doposud provedené testy byly krátkodobé a probíhaly za podmínek, které většinou pouze velmi vzdáleně připomínaly možný reálný osud průmyslově vyráběných nanomateriálů v životním prostředí.



## **6 Experimenty vedoucí k přípravě potenciálních komerčních aplikací rodiny grafenu a jeho různých modifikací**

Následující kapitola je věnována specifickým experimentům, které vedou k potenciálnímu uplatnění rodiny grafenu, biocharu a jejich modifikovaných hybridů. Z důvodu snadnější orientace v disertační práci budou výchozí chemické látky, použité specifické přístroje a v neposlední řadě stěžejní literatura obsaženy pro každou kapitolu zvlášť.

### **6.1 Biologická aktivita GO a jeho vybraných hybridů**

Následující text blíže specifikuje bioaktivitu a antibakteriální aktivitu GO a jeho hybridů.

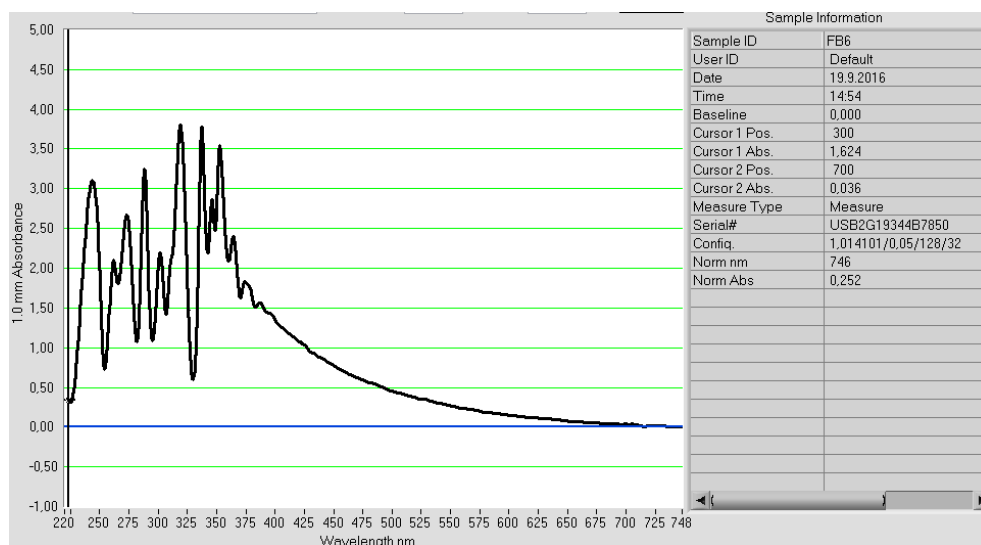
#### **6.1.1 Bioaktivita**

##### **Biokonjugáty**

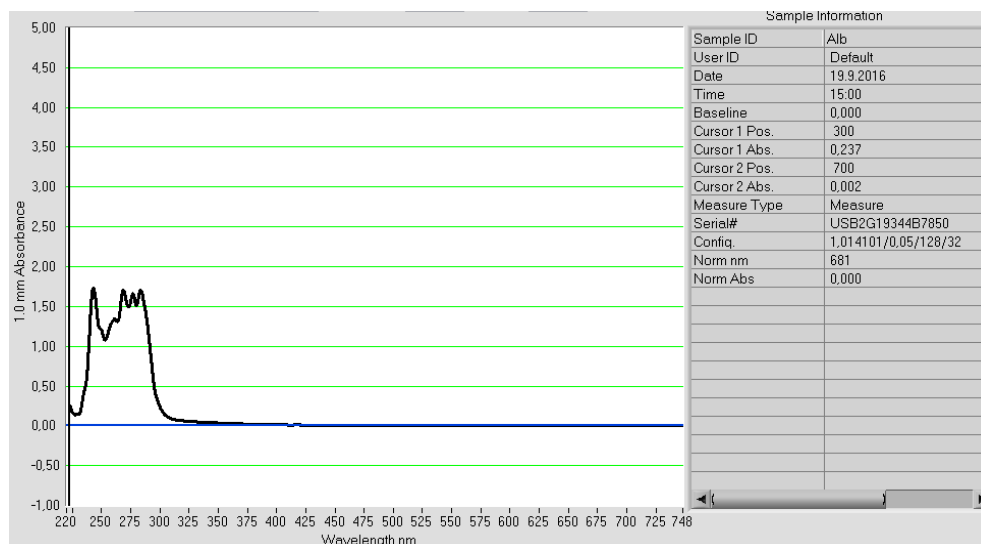
Sloučeniny z rodiny grafenu v posledních letech nacházejí biomedicínské aplikace, a to v diagnostice a terapeutických aplikacích [1-3], např. pro doručování léků, jako biosenzory, v terapii, zobrazování tumorových buněk apod. Je snaha jít i dál, a to s využitím grafen oxidu fixovaného na polyamidové membráně zachycovat tumorové buňky při transportu (cirkulaci) v organismu [4, 5]. Film grafen oxidu na polyamidu má rovněž antibakteriální aktivitu [6].

Cílem našich experimentů v této oblasti bylo vytvořit biokonjugáty s našimi vybranými hybridními sloučeninami a biomolekulou. Byl vybrán albumin, což je jeden z hlavních proteinů krevní plasmy (sérová bílkovina), a hemoglobin, který je transportní metaloprotein červených krvinek a má hlavní funkci transport kyslíku z plic do tkání. Tyto experimenty byly uskutečněny v biologických laboratořích SÚCHBJO v.v.i. Kamenná. Vzájemnou reakcí v poměru 1:1 se získal konjugát, který byl identifikován pomocí UV spekter, viz Obrázek 30. U vstupních hybridů je maximum absorpce ve spektru do 375 nm, u biokonjugátu došlo k posunu hodnot absorbancí až do hodnot cca 475 nm, a poté již není zaznamenána žádná vibrační aktivita.

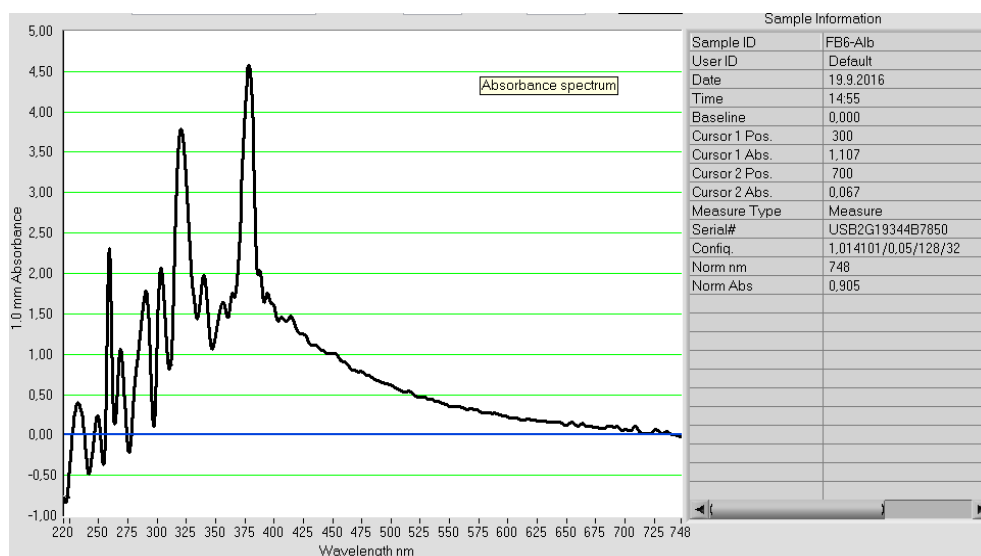
a)

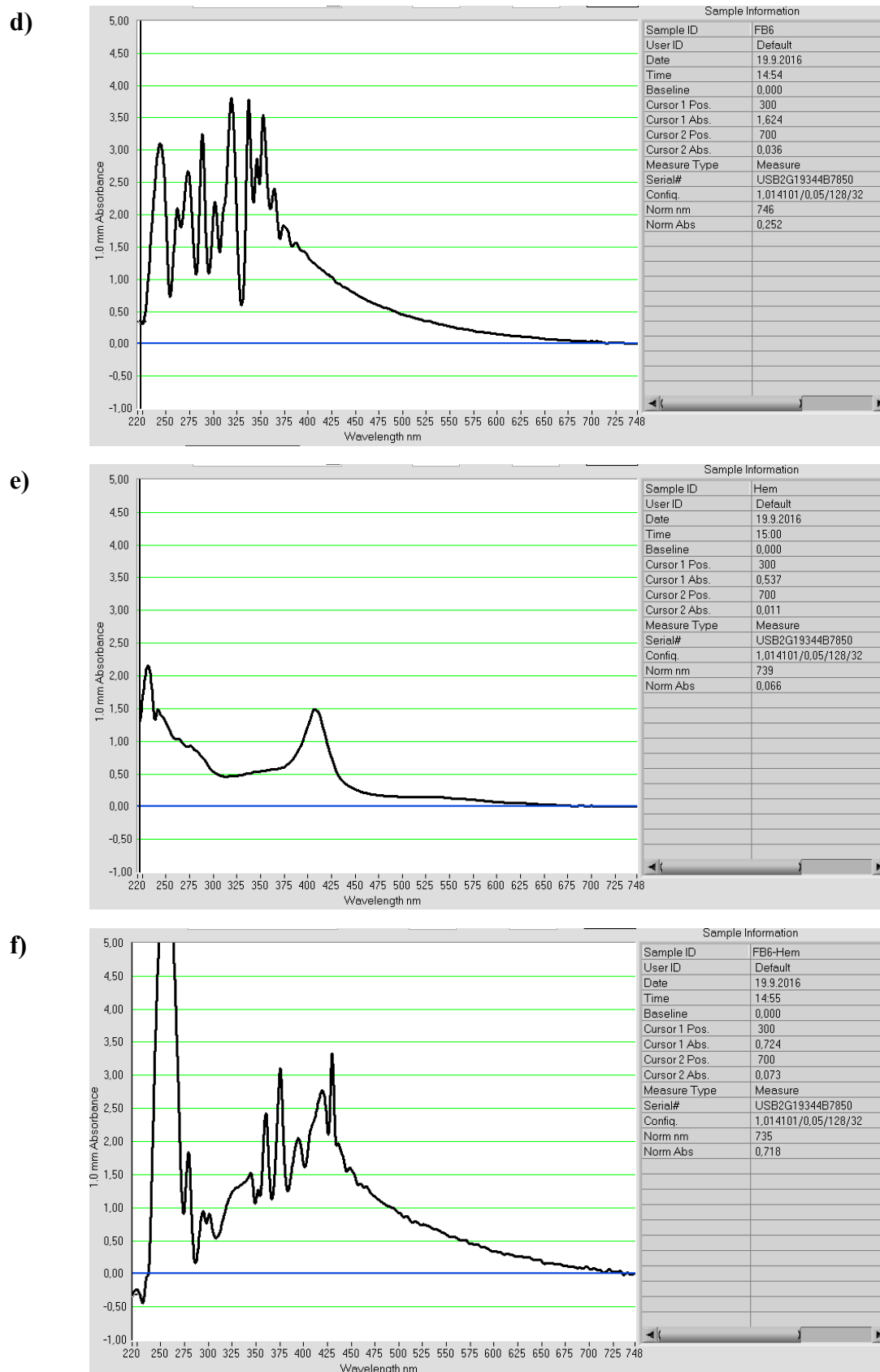


b)



c)





Obrázek 31: UV spektra vzorků a) FB6, b) Al, c) konjugát FB6-Al, d) FB6, e) Hem, f) konjugát FB6-Hem

Vysvětlivky:

FB6 = biochar-GO (1:2);

Alb = albumin, bovine, Initial Fraction by Heat Stock, Fraction V (Sigma, A-6793);

Hem = hemoglobin powder (Himedia, FD 022);

Specifický přístroj:

NanoDrop 1000 Spectrometer (Thermo Scientific).

### 6.1.2 Antibakteriální aktivita

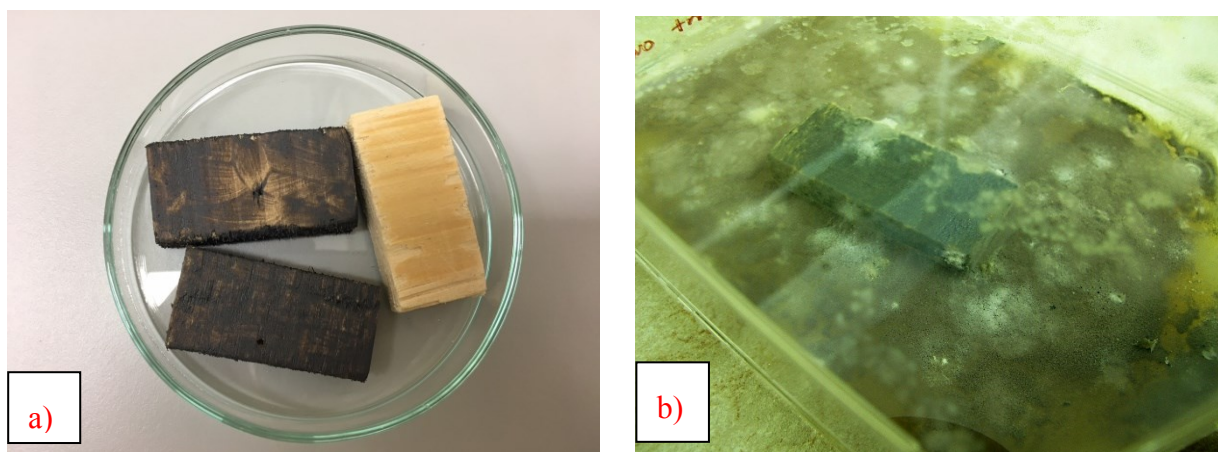
Bioaktivita některých našich produktů byla testována vůči modelovým mikroorganismům, např. *Escherichia coli* (gramnegativní bakterie). Jako příklad uvádíme grafen oxid laminovaný na PCl fólie (Kap. 6.6) a kombinace GO-TiO<sub>2</sub> rovněž na PCl, viz Tabulka 16.

Tabulka 16: Bioaktivita hybridních produktů testovaná na *E. Coli*

<i>E. coli</i>	GO fólie na PCl	GO-TiO <sub>2</sub> na PCl	PCl fólie	kontrola (bez fólie)
<b>0 hod průměr</b>	150	150	150	150
<b>12 hod průměr</b>	0	0	71	96
<b>24 hodin průměr</b>	0	0	66	85

Při sledování experimentů v kratších časových intervalech bylo prokázáno, že po kontaktu s GO-TiO<sub>2</sub> na PCl jsou bakterie *E. coli* inaktivovány již během 10 minut. Překvapením pro nás bylo prokázání antifungicidních schopností GO, a to dlouhodobým testem borovicových hranolků o rozměrech cca 50x25x10 mm napadených dřevomorkou domácí (*Serpula lacrymans*), a to v souladu s normou ČSN EN 113 pro stanovení odolnosti dřeva vůči dřevomorce. Vodní suspenze GO byla pomocí mechanického rozstřikovače nanášena jednou vrstvou na hranolky borovice (viz Obrázek 31). Po skončení testů, byly vzorky omyty a sušeny do konstantní váhy se zjištěním váhového úbytku 0,62 - 0,76 %.





Obrázek 32: Připravené vzorky po impregnaci GO na test vůči dřevomorce- příprava vzorků a), před ukončením testů b)

### Dílčí literatura

- [1] NEZAKATI, Toktam, Brian G. COUSINS a Alexander M. SEIFALIAN. *Toxicology of chemically modified graphene-based materials for medical application*. Archives of Toxicology [online]. 2014, 88(11), 1987–2012. ISSN 1432-0738. Dostupné z: doi:10.1007/s00204-014-1361-0
- [2] K, Santhosh Kumar, Monami Das MODAK a PRADIP PAIK. *Graphene Oxide for Biomedical Applications*. Journal of Nanomedicine Research [online]. 2017, 5(6), 1–6. ISSN 2377-4282. Dostupné z: doi:10.15406/jnmr.2017.05.00136
- [3] GURUNATHAN, Sangiliyandi a Jin-Hoi KIM. *Synthesis, toxicity, biocompatibility, and biomedical applications of graphene and graphene-related materials*. International Journal of Nanomedicine [online]. 2016, 11, 1927–1945. ISSN 1176-9114. Dostupné z: doi:10.2147/IJN.S105264
- [4] YOON, Hyeun Joong, Tae Hyun KIM, Zhuo ZHANG, Ebrahim AZIZI, Trinh M. PHAM, Costanza PAOLETTI, Jules LIN, Nithya RAMNATH, Max S. WICHA, Daniel F. HAYES, Diane M. SIMEONE a Sunitha NAGRATH. *Sensitive capture of circulating tumour cells by functionalized graphene oxide nanosheets*. Nature Nanotechnology [online]. 2013, 8(10), 735–741. ISSN 1748-3395. Dostupné z: doi:10.1038/nnano.2013.194
- [5] CHIEN, Chih-Tao, Shao-Sian LI, Wei-Jung LAI, Yun-Chieh YEH, Hsin-An CHEN, I-Shen CHEN, Li-Chyong CHEN, Kuei-Hsien CHEN, Takashi NEMOTO, Seiji ISODA, Mingwei CHEN, Takeshi FUJITA, Goki EDA, Hisato YAMAGUCHI, Manish CHHOWALLA a Chun-Wei CHEN. *Tunable Photoluminescence from Graphene Oxide*. Angewandte Chemie International Edition [online]. 2012, 51(27), 6662–6666. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201200474

- [6] PERREAULT, François, Marissa E. TOUSLEY a Menachem ELIMELECH. *Thin-Film Composite Polyamide Membranes Functionalized with Biocidal Graphene Oxide Nanosheets*. Environmental Science & Technology Letters [online]. 2014, 1(1), 71–76. Dostupné z: doi:10.1021/ez4001356
- [7] KLOUDA KAREL, Kubátová HANA, Hana PLACÁKOVÁ a Markéta WEISHEITELOVÁ. *Odolnost vybraných exotických dřev vůči dřevomorce domácí (Serpula lacrymans)*. 2014, 127, 18–29.

## 6.2 Produkty exfoliace

Mezi využívané metody exfoliace vrstevnatých sloučenin patří sonikace (ultrazvuková kavitace), dále působení mikrovlnného záření a v neposlední řadě vysoce energetické mletí (kulový mlýn). Většinou se tyto metody kombinují (sonikace-mletí) a navazují na sebe. Sonikace v určitém typu rozpouštědla je obecnou metodou exfoliace v kapalně fázi. Vhodné medium kapalně fáze by mělo mít hodnotu povrchového napětí blízkou 40 mJ/m<sup>2</sup> (ethanol (EtOH), tetrahydrofuran (THF), dimethylformamid (DMF) apod.) [1]. Výhodně je tato metoda aplikována vůči vrstevnatým sloučeninám, jako je grafit, BN, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, jíly apod., kdy lze jejich exfoliací získat jako produkt oddělené jednotlivé vrstvy [2]. Zároveň sonikace slouží k fragmentaci částic a tím i k usnadnění mletí.

Vysoce energetické mletí je jedna z metod přípravy nanočástic kovů a jejich oxidů, a to tzv. cestou TOP-DOWN. Mletí v kulovém mlýně může probíhat jako tzv. suché mletí, společně s anorganickou solí, v kapalně suspenzi nebo v různé atmosféře (vzduch, argon, dusík, amoniak).

Příklady využití:

- exfoliace vrstevnatých sloučenin [2];
- připojení funkčních skupin na okraje mřížky grafenu (–H, –COOH, –SO<sub>3</sub>H), [3];
- exfoliace grafitu na grafen [1];
- připojení vodíku, chloru, bromu a jodu na okraje mřížky grafenu [4] (mletí grafitu v atmosféře H<sub>2</sub> a halogenu);
- připojení –OH skupin na okraje mřížky grafenu [5] (společné mletí grafitu s KOH);
- exfoliace grafitu na grafen po tepelném odstranění karboxylových skupin po společném mletí grafitu a kyseliny šťávelové [6].



Obrázek 33: Jednopolozicový planetový mlýn [autor]

*Specifické chemikálie:*

- kyselina šťavelová, hydroxid draselný, ethylen glykol (Sigma Aldrich).

*Specifické přístroje:*

- jednopolozicový planetový mlýnek Pulveresette 6, Fritsche (Obrázek 33);
- ultrazvuková čistička Baldelin SONEREX RK 100H, 320 W.

**Suché mletí**

Do mlýnku byla vložena směs grafitu (0,5 g) a kyseliny šťavelové (3,9 g) a následovalo mletí 3 hodiny při 550 rpm. Teplota na vnější straně nádoby se pohybovala v teplotním rozmezí 65 - 67 °C. Produkt EM (I) (produkt exfoliace mokrého mletí) se druhý den smyl proudem destilované vody z mlecích kuliček a nádoby, následně přefiltrován s promytím etanolem a destilovanou vodou a nakonec sušen 12 hodin při 55 °C.

Do mlýnku byla vložena směs grafitu (0,5 g) a hydroxidu sodného (5,5 g) a následovalo mletí 5 hodin při 550 rpm. Teplota na vnější straně nádoby se pohybovala také v teplotním rozmezí 65 - 67 °C. Druhý den se produkt EM (II) proudem destilované vody smyl z mlecích kuliček a nádoby, byl přefiltrován s promytím etanolem a destilovanou vodou a následně sušen 12 hodin při 55 °C.

Do mlýnku byla vložena směs grafitu (0,5 g) a kyseliny šťavelové (0,25 g) a manganistanu draselného (0,25 g) následovalo mletí 6 hodin při 550 rpm. Teplota na vnější straně nádoby se pohybovala v teplotním rozmezí 66 - 68 °C. Druhý den se produkt EM (IV) proudem destilované vody smyl z mlecích kuliček a nádoby, byl přefiltrován a promyt etanolem a destilovanou vodou a následně sušen 12 hod při 55 °C.

**Mokrý mletí**

Do mlýnku byla vložena směs grafitu (0,5 g) a 20 ml dimethylsulfoxidu (DMSO) a manganistanu následovalo mletí 5 hodin při 550 rpm. Teplota na vnější straně nádoby se pohybovala v teplotním rozmezí 81 - 90 °C. Druhý den se produkt EM (III) smyl proudem destilované vody z mlecích kuliček a nádoby, byl přefiltrován a promyt etanolem a destilovanou vodou, vzorek byl dekantován asi týden. Vzorek zapáchal. Následně byl vzorek sušen 12 hodin při 55 °C.

**Sonikace**

Grafit (0,44 g) byl převrstven v Erlenmeyerově baňce 20 ml ethylen glykolu a tato suspenze byla 4,5 hodiny sonikována při teplotě 45 °C. Po přefiltrování následovalo promytí filtrátu etanolem a destilovanou vodou, sušení produktu ES (produkty exfoliace suchého mletí) (I) při teplotě 55 °C po dobu 12 hodin.

Grafit (0,5 g) byl převrstven v Erlenmeyerově baňce 20 ml dimethylsulfoxidu a tato suspenze byla sonikována 6 hodin při teplotě 45 °C. Po přefiltrování a promytí filtrátu etanolem a destilovanou vodou následovalo sušení produktu (ES II) při teplotě 55 °C po dobu 12 hodin.

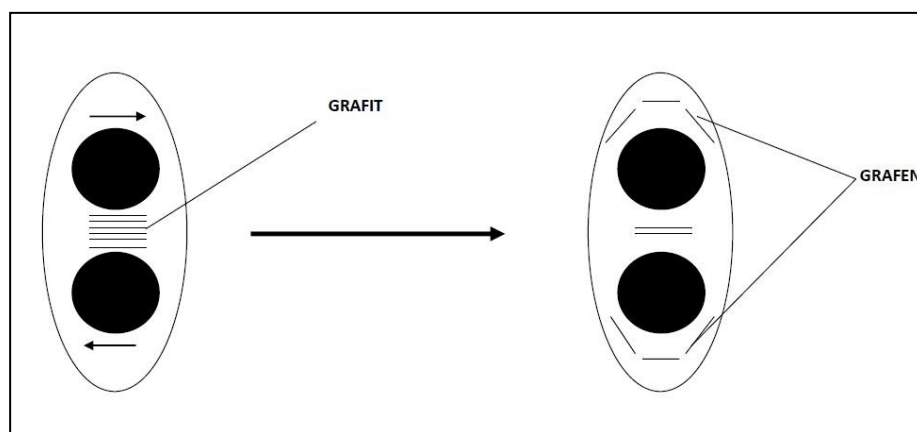
Grafit (0,62 g) byl převrstven v Erlenmeyerově baňce 8 ml dimethylformamidu a tato suspenze byla 5 hodin sonikována při 45 °C. Po přefiltrování a promytí filtrátu etanolem a destilovanou vodou následovalo sušení produktu (ES III) při teplotě 55 °C po dobu 12 hod.

**Mikrovlňné záření**

Grafit (0,56 g) byl vložen v Erlenmeyerově baňce do mikrovlnné trouby 700 W na dobu 1 minuty. Po vychlazení byl grafit převrstven 15 ml 65 %  $\text{HNO}_3$  a 15 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Tato směs byla míchána při laboratorní teplotě 4,5 hodiny. Druhý den byla vlita směs do 100 ml destilované vody. Po usazení produktu EW I (produkty exfoliace mikrovlnným zářením) následovala dekantace, přidání 100 ml destilované vody, usazení a dekantace (opakování 7x do neutrálního pH).

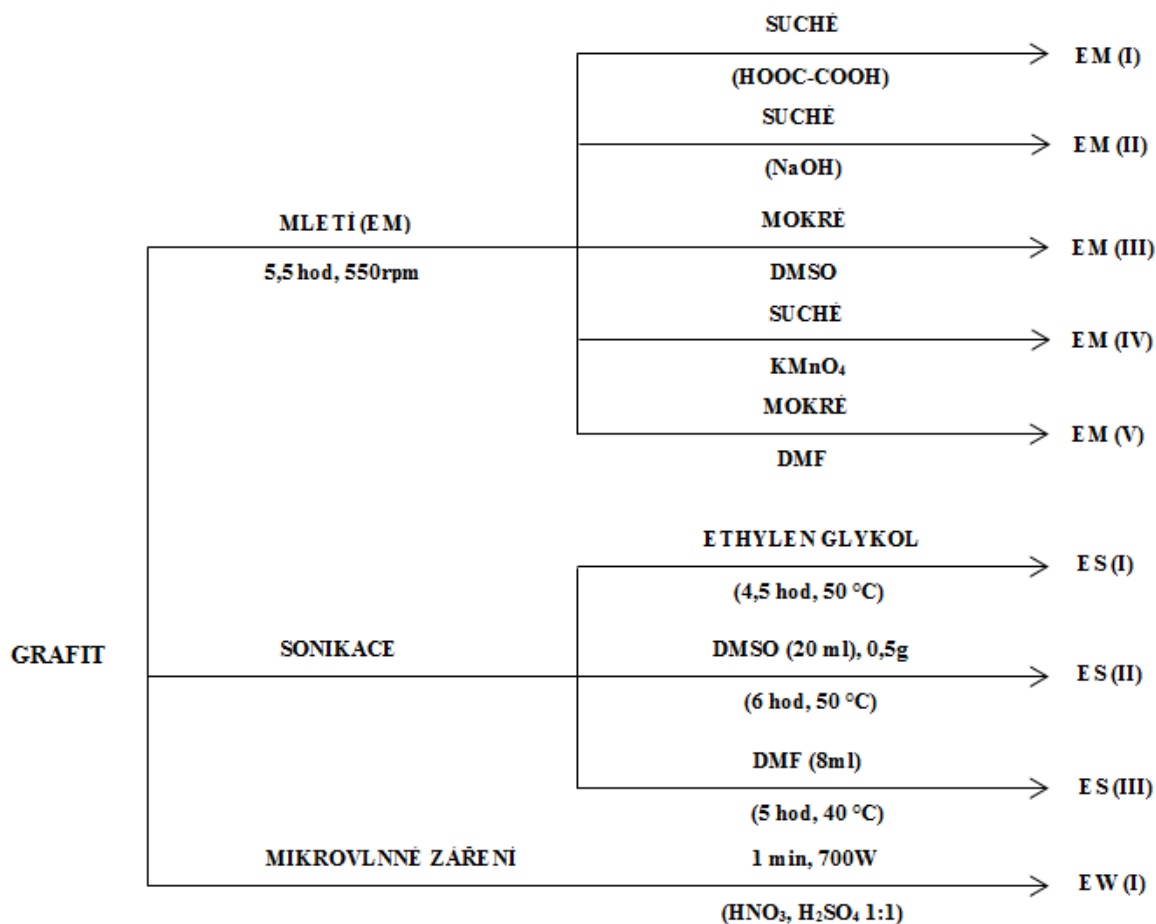
Šupinky z fólie grafen oxidu 0,28 g byly na Petriho misce vloženy na 3 minuty do mikrovlnné trouby 700 W po dobu 3 min. Cílem tohoto experimentu bylo testování, zda u grafen oxidu působením mikrovlnného záření dojde k redukci oxy-skupin. (Produkt dostal označení rGO).

Zdrobňovací procesy pomocí drtičů a mlýnů jsou nedílnou součástí řady technologií, např. zpracování rudy, nerostů, strusky, v potravinářském průmyslu apod. Kulový mlýn díky svému systému mletí, a to působení koulí na materiál tlakem, úderem, stříhem a smykem se výborně osvědčil při delaminaci u vrstevnatých sloučenin. Toto působení na vrstevnatý grafit zjednodušeně vyjadřují schémata na Obrázku 34.



Obrázek 34: Schéma delaminace grafitu při mletí v kulovém mlýnu

Při našich experimentech jsme v kulovém mlýnu mleli grafit s pevnou přísadou (suché mletí) a bez přísady v suspenzi s dimethylsulfoxidem (mokré mletí). Reakční podmínky jsou patrné ze schématu, viz Obrázek 35.



Obrázek 35: Schéma realizovaných experimentů s cílem exfoliovat grafit

Na základě závěrů oborové literatury/ literárních údajů lze předpokládat u vzorku EM (I) navázání skupin  $\text{-COOH}$  na hranách destiček grafenu, u vzorku EM (II) navázání skupin  $\text{-OH}$ , u vzorku EM (IV) skupiny  $\text{-COOH}$ ,  $\text{C=O}$ ,  $\text{-OH}$ .

V první etapě identifikace a produktu exfoliace grafitu jsme využili elektronový mikroskop, optický mikroskop, a FTIR spektroskopii. V další etapě chystáme provést určení tepelné stability produktů a jejich toxicitu (fyto toxicitu).

Zajímavý produkt (EM (II)) byl získán mletím za přítomnosti NaOH, kdy byly pomocí SEM identifikovány uhlíkové nanostuhy. Toto si vysvětlujeme stříhem nanografenu (grafenových lístků) při kulovém mletí za aktivní účasti radikálů  $\text{HO}\cdot$ . U tohoto produktu byly identifikovány pomocí přiřazených vibrací i skupiny  $\text{-OH}$ ,  $\text{C-O-C}$ ,  $\text{=C-O-C}$  ( $1105$ ,  $1049\text{ cm}^{-1}$ ). Tyto skupiny byly identifikovány pouze u tohoto produktu. Produkt obsahuje u karbonylové popř. karboxylové skupiny ( $1791\text{ cm}^{-1}$ ), které byly identifikovány i u produktů sonikace v prostředí ethylenglykolu ES (I), a to s vibracemi při  $1736\text{ cm}^{-1}$  a  $1790\text{ cm}^{-1}$ . U všech produktů, u kterých byly pořízeny IR spektra, lze najít vibrace charakterizující grafenový skelet ( $\text{C=C-C=C-}$ ), EM (I)  $1609\text{ cm}^{-1}$ , ES (I)  $1611\text{ cm}^{-1}$  a EM (II)  $1623\text{ cm}^{-1}$ .

### Dílčí závěr

Připravené produkty budou prekurzorem k výběru ekologických a ekonomických cest – metod přípravy nanografenů. Je to hledání alternativních cest mimo oxidaci grafitu na grafen oxid a jeho následnou redukci.

### Dílčí literatura

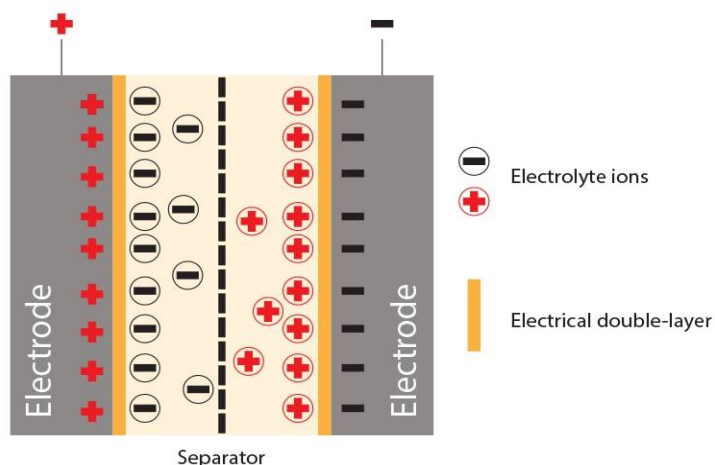
- [1] ZHAO, W., WU, F., WU, H., CHEN, G. 2010, *Preparation of Colloidal Dispersions of Graphene Sheets in Organic Solvents by Using Ball Milling*, Journal of Nanomaterials 2010, pp. 1-5.
- [2] NICOLASI, V., CHHOWALLA, M., KANATZIDIS, M. G., STRANO, M. S., COLEMAN, J. N. 2013, *Liquid Exfoliation of Layered Nanomaterials*, Science 340, pp.1420-1438.
- [3] JEON, In-Y., CHOI, H-J., JUNG, S-M., SEO, J-M., KIM, M-J., DAI, L., BAEK, J-B. 2012, *Large-Scale Production of Edge-Selectively Functionalized Graphene Nanoplatelets via Ball Milling and Their Use as Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction*, J. Amer. Chem. Soc, 135, pp.1386-1393.
- [4] XU, J., JEON, I-Y, SEO, J-M., DOU, S., DAI, L., BAEK, J-B. 2014, *Edge-Selectively Halogenated Graphene Nanoplatelets (XGnPs, X= Cl, Br, or I) Prepared by Ball-Milling and Used as Anode Materials for Lithium – Ion Batteries*, Advanced Materials pp. 7317-7323.

- [5] YAN, L., LIN, M., ZENG, CH., ZHANG, S., ZHAO, X., WU, A., WANG, Y., DAI, L., QU, J., GUO, M., LIU, Y. 2012, *Electroactive and biocompatible hydroxyl-functionalized graphene by ball milling*, Journal of Materials Chemistry, 22, pp. 8367-8371.
- [6] LU, Xihong, Minghao YU, Gongming WANG, Yexiang TONG a Yat LI. *Flexible solid-state supercapacitors: design, fabrication and applications*. Energy & Environmental Science [online]. 2014, 7(7), 2160–2181. ISSN 1754-5706. Dostupné z: doi:10.1039/C4EE00960F

### 6.3 Příprava elektrodového materiálu biochar-MnO<sub>x</sub>

Cílem této kapitoly bylo připravit kompozitní sloučeniny biochar-MnOX, pro potenciální využití v superkapacitátorech, ale zároveň z důvodu bezpečnosti testovat jejich tepelnou stabilitu a fytotoxicitu pro případ úniku těchto kompozitů do životního prostředí. Superkapacitátory (elektrochemické kondenzátory) vzbuzují velkou pozornost jako zařízení pro ukládání elektrické energie a mají větší hustotu výkonu, než lithium-iontové baterie a komerční kondenzátory. Lze je napájet pulzně, mají dlouhou životnost, jednoduchý princip a vysokou dynamiku šíření náboje.

Superkapacitátory mají schopnost přijmout velké množství náboje, a to ve velmi krátkém časovém intervalu. Elektrický náboj zde není uchován chemicky, ale fyzikálně tedy elektrostatickou silou na povrchu elektrod, na rozhraní elektroda/elektrolyt [1]. Typický superkapacitátor se skládá ze dvou elektrod, elektrolytu a separátoru. V tzv. pseudokapacitátorech [2] se energie uskládá reverzibilní redox reakcí na povrchu elektrody. Dále lze dělit kapacitátory na symetrické (stejně složení elektrod) a asymetrické (různé složení elektrod). Základní schéma superkapacitátoru je patrné z Obrázku 36 [8].



Obrázek 36: Základní schéma superkapacitátoru

Parametry:

**Celková kapacitance v sériovém zapojení ( $C_T$ )**

$$I_1 = 16,07 > 0 \text{ (inhibice)}$$

$C_P$  - kapacitance pozitivní elektrody

$C_N$  - kapacitance negativní elektrody

**Výkon (E), viz Rovnice 2:**

$$E = \frac{1}{2} C_T V^2 [\text{Wh/kg}] \quad (2)$$

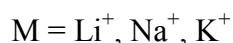
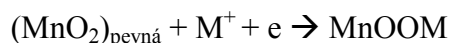
**Hustota výkonu (P), viz Rovnice 3:**

$$P = \frac{V^2}{4R} [\text{W/kg}] \quad (3)$$

kde V = napětí článku, R = odpor.

Tyto hodnoty ovlivňuje především materiál elektrod, ten převažuje nanostrukturní. Jeho povrch, plocha, pórovitost a vodivost ovlivňují kontakt mezi elektrodou a elektrolytem. Základním materiálem elektrod je porézní uhlíkatý materiál, vodivý polymer a oxidy tranzitních kovů – faradayový materiál (tam patří vedle  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ). Jsou to elektroaktivní materiály tvořící elektrody v tzv. pseudokapacitátorech, kde dochází po adsorpci k reverzibilním redox reakcím. Jeden z elektrodových materiálů aplikovaných jako nanokompozit  $\text{MnOx}$  – uhlíkatý materiál je např. kompozit  $\text{MnO}_2$  – uhlíkaté nanotrubičky [3, 4],  $\text{MnO}_2$  – grafen [5 - 8]  $\text{MnO}_2$  – meziporézní uhlík [9 - 11] a další porézní uhlíkatý materiál získaný pyrolýzou přírodního materiálu [12, 13] např. kokosové skořápky, bramborový škrob, pивní kal, zrna kukuřice, dřevní odpad, bambus, rýže, kávová sedlina apod.

Dále to může být materiál nanokompozit  $\text{MnO}_2$  s vodivými polymery [14, 15] a řada vzájemných kombinací  $\text{MnO}_2$  / vodivý polymer // uhlík/  $\text{MnO}_2$ , / uhlíkaté nanotrubičky / grafen  $\text{MnO}_2$  / grafen // grafen,  $\text{MnO}_2$  / grafen // CNT např. u asymetrických kapacitátorů [16]. U Li-iont baterií (pseudokapacitátorů) lze využít C-anodový materiál s následující redox reakcí [17]:



Elektrolyty používané při aplikaci elektrod nanokompozitů  $\text{MnO}_x$  mohou být vodné roztoky (solí –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , kyselin, zásad), gelové, organické či iontové kapaliny [8]. Mimo využití jako elektrodového materiálu byly kompozitní materiály oxidu manganu na C-nosiči aplikovány i jako sorpční materiál [18] pro ionty arsenu, olova a mědi [19]



z vodného prostředí. Plánuje se rovněž jejich aplikace při katalytickém rozkladu vody na vodík a kyslík [20].

### **Přípravy produktů A-E a Bs:**

Přípravy kompozitů byly realizovány na popsanych principech redukce vodných roztoků manganistanu draselného mikrovlnným zářením, HCl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, a navíc kyselinou askorbovou. Za uhlíkatý nosič jsme mohli vybrat mezi grafen oxidem, jeho redukovanou formou či produktem tzv. zelené ekonomiky, biocharu, pro který jsme se následně rozhodli. Mimo kompozit byl připravený tzv. *birnessite* [95] oxid s vrstevnatou strukturou s mocností manganu <sup>+3</sup> <sup>+4</sup>, a to redukcí manganistanu draselného kyselinou chlorovodíkovou bez přítomnosti biocharu.

#### **Produkt A (mikrovlnné záření)**

Do baňky byl vložen Biochar (5 g) s 90 ml destilované vody a za intenzivního míchání přidáván KMnO<sub>4</sub> (4 g). Směs byla 1 hodinu míchána při laboratorní teplotě a mikrovlnnému záření po dobu 5 - 7 minut. Následovala filtrace, promytí destilovanou vodou a etanolem a po sušení 12 hodin při 60 - 70 °C byla hmotnost získaného produktu 7,25 g (31% nárůst hmotnosti)

#### **Produkt B (HCl)**

V baňce se rozpustily v 60 ml destilované vody 4 g KMnO<sub>4</sub>, přidal se biochar (5 g), směs se vyhřála na cca 60 °C a při této teplotě se po kapkách přidaly 4 ml koncentrované HCl, to vše za intenzivního míchání. Směs byla dále ještě 1 hodinu míchána, poté ochlazená na laboratorní teplotu, následovala filtrace a důkladné promytí destilovanou vodou a C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH a sušení filtrátu 12 hodin při 60 - 70 °C. Hmotnost získaného produktu byla 7,29 g (31% nárůst hmotnosti).

#### **Produkt C (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)**

V baňce se smíchal biochar (5 g) s roztokem 4 g KMnO<sub>4</sub> v 90 ml destilované vody, za míchání se po kapkách se přidal C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (80 ml). Směs se míchala 1 hodinu a poté následovala filtrace, promytí destilovanou vodou a etanolem. Následovalo sušení 12 hodin při 60 - 70 °C. Hmotnost získaného produktu byla 8,2 g (39% nárůst hmotnosti).

#### **Produkt D (kyselina askorbová)**

V baňce se v 90 ml destilované vody rozpustil KMnO<sub>4</sub> (4 g) a přidal biochar (5 g) po promíchání byla postupně přidána kyselina askorbová a směs byla míchána ve vodní lázni při teplotě 50 - 60 °C po dobu 3 hodin. Poté následovala filtrace, promytí destilovanou vodou a etanolem a sušení při 60 - 70 °C. Hmotnost získaného produktu byla 7,4 g (32% nárůst hmotnosti).

**Produkt Bs (Birnessite)** - Postup experimentu je totožný jako u produktu B, až na to, že nebyl přítomen biochar.

## Výsledky experimentů

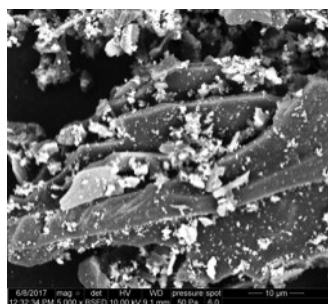
Chemické složení připravených produktů a jejich morfologie

Připravené produkty, výchozí biochar a výsledek tzv. slepého pokusu, tj. redukce manganistanu draselného kyselinou chlorovodíkovou bez přítomnosti biocharu (dle literatury [9] cesta k přípravě sloučeniny birnessite  $\text{Mn}^{3+}$ -  $\text{Mn}^{4+}$ ) byly podrobeny elementární mikroanalýze (EDS) a získané výsledky jsou uvedeny v Tabulce 17.

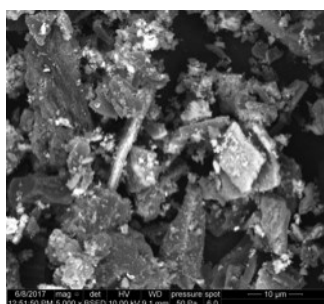
Z výsledků analýzy je patrné, že v produktu B je největší obsah manganu, nejméně manganu obsahoval produkt D - což je produkt po redukci kyselinou askorbovou, zde je obsah manganu v podstatě o 100 % nižší než v produktech A, B, C. Na Obrázku 37 jsou uvedeny elektronické snímky povrchů produktu A-D s různým uspořádáním oxidů manganu v uhlíkatém skeletu biocharu, biochar a birnessite.

Tabulka 17: Elementární spektrální mikroanalýza (EDS) produktů A-D, biocharu a birnessite

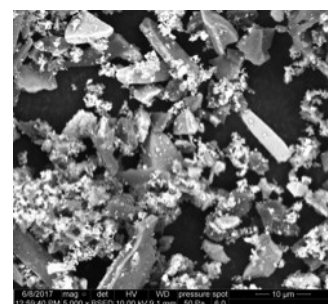
Produkt	Obsah Mn (hm. %)	Empirické vzorce produktů	
		vztaženo k Mn	vztaženo k $\text{MnO}_x$
A (mikrovlnné záření)	27,1	$\text{C}_{7,8} \text{O}_{2,4} \text{Mn}$	$\text{C}_{7,8} \text{O}_{2,4} \text{MnO}_2$
B (HCl)	39,3	$\text{C}_{4,6} \text{O}_{1,5} \text{Mn}$	$\text{C}_{9,2} \text{Mn}_2\text{O}_3$
C ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )	30,6	$\text{C}_{6,4} \text{O}_{2,2} \text{Mn}$	$\text{C}_{6,4} \text{O}_{0,2} \text{MnO}_2$
D (kyselina askorbová)	14,0	$\text{C}_{15,8} \text{O}_{7,5} \text{Mn}$	$\text{C}_{15,8} \text{O}_{5,5} \text{MnO}_2$
E biochar	0	$\text{C}_{14} \text{O}$	$\text{C}_{14}\text{O}$
Bs (birnessite)	61,4	$\text{Mn}_3\text{O}_5$	$\text{Mn}_3\text{O}_5$ ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ - $\text{MnO}_2$ )



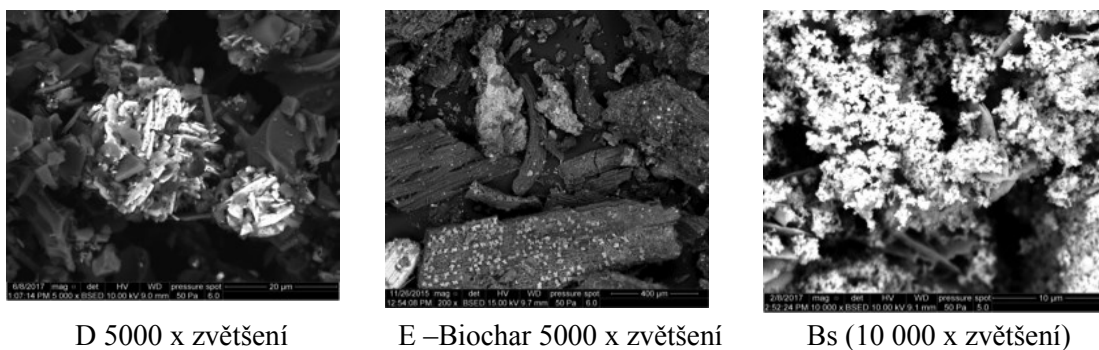
A 5000 x zvětšení



B 5000 x zvětšení



C 5000 x zvětšení



D 5000 x zvětšení

E –Biochar 5000 x zvětšení

Bs (10 000 x zvětšení)

Obrázek 37: Elektronové snímky povrchu produktů (A-D), biocharu (E), birnessite (Bs)

### Testování adsorpčních schopností produktů A–E

Adsorpční, respektive permeační schopnosti připravených produktu A - D a samotného biocharu (E) byly testovány dle Akreditované metodiky SÚJCHBO, v.v.i. na speciálním zařízení pro zjišťování rezistenčních dob zachytu materiálů vůči otravným látkám, či jejich substituentů „Stanovení odolnosti fóliových materiálů proti pronikání yperitu plynovou chromatografií, MAZL-39/10 Permeatest 4“. V našem případě to byl 1,6 dichlorhexan jako substituent pro yperit.

Vzorky A a C v podstatě substituent nezadržovaly, u vzorků B a D byla pro navážku 130 mg rezistenční doba rovnocenná 81 a 83 minut. Nejlepší výsledky byly dosaženy u samotného biocharu (E), rezistenční doba byla 2x delší než u vzorku B a D (173 minut).

### Dílčí závěr

Redukcí manganistanu draselného různými činidly v prostředí biocharu se připravily produkty (kompozity) oxidů manganu s biocharem. Tyto kompozity lze aplikovat jako elektrodový materiál do elektrických článků či superkapacitátorů. Kombinace C-biocharu v přítomnosti oxidů manganu se projevila v průběhu tepelného rozkladu. Rozklad materiálu probíhal exotermně při nižší teplotě než u výchozího biocharu. Tepelná stabilita připravených kompozitů byla nižší než biocharu i podvojného oxidu – m birnessitu. Přítomnost oxidů manganu ovlivnila i výsledky fytotoxicity, biochar bez manganu měl vůči všem testovaným semenům stimulační účinek. Odlišné chování různých semen při testech fytotoxicity se projevila i v našem případě (viz 5.3.5). Semena hořčice bílé, ředkve seté a částečně řechy seté byla inhibována všemi produkty s obsahem manganu na rozdíl od hlávkového salátu, kde byla zjištěna stimulace kořenového růstu.

### Dílčí literatura

- [1] LU, Xihong, Minghao YU, Gongming WANG, Yexiang TONG a Yat LI. *Flexible solid-state supercapacitors: design, fabrication and applications*. Energy & Environmental Science [online]. 2014, 7(7), 2160–2181. ISSN 1754-5706. Dostupné z: doi:10.1039/C4EE00960F.

- [2] FAN, Xueliu, Xuli CHEN a Liming DAI. *3D graphene based materials for energy storage*. Current Opinion in Colloid & Interface Science [online]. 2015, 20(5), 429–438. ISSN 1359-0294. Dostupné z: doi:10.1016/j.cocis.2015.11.005.
- [3] VARGHESE, Seba S., Sunil LONKAR, K. K. SINGH, Sundaram SWAMINATHAN a Ahmed ABDALA. *Recent advances in graphene based gas sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical [online]. 2015, 218, 160–183. ISSN 0925-4005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2015.04.062.
- [4] SUBRAMANIAN, V., Hongwei ZHU a Bingqing WEI. *Synthesis and electrochemical characterizations of amorphous manganese oxide and single walled carbon nanotube composites as supercapacitor electrode materials*. Electrochemistry Communications [online]. 2006, 8(5), 827–832. ISSN 1388-2481. Dostupné z: doi:10.1016/j.elecom.2006.02.027.
- [5] CHEN, Wei, Zhongli FAN, Lin GU, Xinhe BAO a Chunlei WANG. *Enhanced capacitance of manganese oxide via confinement inside carbon nanotubes*. Chemical Communications [online]. 2010, 46(22), 3905–3907. ISSN 1364-548X. Dostupné z: doi:10.1039/C000517G.
- [6] ZHANG, Li Li, Rui ZHOU a X. S. ZHAO. *Graphene-based materials as supercapacitor electrodes*. Journal of Materials Chemistry [online]. 2010, 20(29), 5983–5992. ISSN 1364-5501. Dostupné z: doi:10.1039/C000417K.
- [7] WANG, Yan, Zhiqiang SHI, Yi HUANG, Yanfeng MA, Chengyang WANG, Mingming CHEN a Yongsheng CHEN. *Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials*. The Journal of Physical Chemistry C [online]. 2009, 113(30), 13103–13107. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp902214f.
- [8] ZHU, Yanwu, Shanthi MURALI, Meryl D. STOLLER, K. J. GANESH, Weiwei CAI, Paulo J. FERREIRA, Adam PIRKLE, Robert M. WALLACE, Katie A. CYCHOSZ, Matthias THOMMES, Dong SU, Eric A. STACH a Rodney S. RUOFF. *Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene*. Science [online]. 2011, 332(6037), 1537–1541. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Dostupné z: doi:10.1126/science.1200770.
- [9] LIU, Chenguang, Zhenning YU, David NEFF, Aruna ZHAMU a Bor Z. JANG. *Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density*. Nano Letters [online]. 2010, 10(12), 4863–4868. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl102661q.
- [10] JIANG, Hao, Jan MA a Chunzhong LI. *Mesoporous Carbon Incorporated Metal Oxide Nanomaterials as Supercapacitor Electrodes*. Advanced Materials [online]. 2012, 24(30), 4197–4202. ISSN 1521-4095. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201104942.

- [11] ZHU, S., H. ZHOU, M. HIBINO, I. HONMA a M. ICHIHARA. *Synthesis of MnO<sub>2</sub> Nanoparticles Confined in Ordered Mesoporous Carbon Using a Sonochemical Method*. *Advanced Functional Materials* [online]. 2005, 15(3), 381–386. ISSN 1616-3028. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.200400222.
- [12] DONG, Xiaoping, Weihua SHEN, Jinlou GU, Liangmin XIONG, Yufang ZHU, Hua LI a Jianlin SHI. *MnO<sub>2</sub>-Embedded-in-Mesoporous-Carbon-Wall Structure for Use as Electrochemical Capacitors*. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2006, 110(12), 6015–6019. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp056754n.
- [13] WEI, Lu a Gleb YUSHIN. *Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors*. *Nano Energy* [online]. 2012, 1(4), 552–565. ISSN 2211-2855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2012.05.002.
- [14] BASRI, N. H. a B. N. M. DOLAH. *Physical and electrochemical properties of supercapacitor electrodes derived from carbon nanotube and biomass carbon*. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013, 8, 257–273.
- [15] WANG, Yong-Gang, Wen WU, Liang CHENG, Ping HE, Cong-Xiao WANG a Yong-Yao XIA. *A Polyaniline-Intercalated Layered Manganese Oxide Nanocomposite Prepared by an Inorganic/Organic Interface Reaction and Its High Electrochemical Performance for Li Storage*. *Advanced Materials* [online]. 2008, 20 [vid. 2017-09-06]. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200701708.
- [16] MENG, Fanhui, Xiuling YAN, Ye ZHU a Pengchao SI. *Controllable synthesis of MnO<sub>2</sub>/polyaniline nanocomposite and its electrochemical capacitive property*. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2013, 8(1), 179. ISSN 1556-276X. Dostupné z: doi:10.1186/1556-276X-8-179.
- [17] ZHAI, Teng, Fuxin WANG, Minghao YU, Shilei XIE, Chaolun LIANG, Cheng LI, Fangming XIAO, Renheng TANG, Qixiu WU, Xihong LU a Yexiang TONG. *3D MnO<sub>2</sub>-graphene composites with large areal capacitance for high-performance asymmetric supercapacitors*. *Nanoscale* [online]. 2013, 5(15), 6790–6796. ISSN 2040-3372. Dostupné z: doi:10.1039/C3NR01589K.
- [18] YAN, Jun, Qian WANG, Tong WEI a Zhuangjun FAN. *Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities*. *Advanced Energy Materials* [online]. 2014, 4(4), n/a-n/a. ISSN 1614-6840. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201300816.
- [19] WANG, Shengsen, Bin GAO, Yuncong LI, Ahmed MOSA, Andrew R. ZIMMERMAN, Lena Q. MA, Willie G. HARRIS a Kati W. MIGLIACCIO. *Manganese oxide-modified biochars: Preparation, characterization, and sorption of arsenate and lead*. *Bioresource Technology* [online]. 2015, 181, 13–17. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2015.01.044.

- [20] ZHOU, Li, Yifan HUANG, Weiwen QIU, Zhanxiang SUN, Zhongqi LIU a Zhengguo SONG. *Adsorption Properties of Nano-MnO<sub>2</sub>-Biochar Composites for Copper in Aqueous Solution*. *Molecules* [online]. 2017, 22(1), 173. Dostupné z: doi:10.3390/molecules22010173.
- [21] METTE, Katharina, Arno BERGMANN, Jean-Philippe TESSONNIER, Michael HÄVECKER, Lide YAO, Thorsten RESSLER, Robert SCHLÖGL, Peter STRASSER a Malte BEHRENS. *Nanostructured Manganese Oxide Supported on Carbon Nanotubes for Electrocatalytic Water Splitting*. *ChemCatChem* [online]. 2012, 4(6), 851–862. ISSN 1867-3899. Dostupné z: doi:10.1002/cctc.201100434.

#### 6.4 Testování adsorpčních vlastností biocharu 4073

U biocharu 4073 byl testovány jeho adsorpční vlastnosti u vzorků průmyslových odpadních vod z petrochemického průmyslu. Z průmyslových odpadních vod rafinérie byly vybrány pro testování 3 odlišné stupně čištění odpadních vod:

- 1. Mechanický stupeň čištění VSTUP;
- 2. Mechanický stupeň čištění VÝSTUP;
- 3. Chemický stupeň čištění VÝSTUP.

#### Popis experimentu

Z průmyslové čističky odpadních vod (ČOV) MCHB ČOV a Spal'ovna kalov, Slovnaft a.s., Bratislava, byly odebrány 3 vzorky z různých fází čištění, viz kapitola výše, tyto vzorky byly následně rozděleny a slepé pokusy (3x2l) byly zaslány na rozbor do laboratoří Slovnaft a.s. (CHSKCr, uhlovodíky NEL).

Druhá část byla testována až po sorbování ropných látek na biochar. Navázila se jednotlivě a množství biocharu č. 4073, vždy 2g (3x2 g biocharu), rovněž byly od každé testované odpadní vody odebrána množství vždy 2l (3x2l vzorků odpadních průmyslových vod). Jednotlivé směsi odpadních vod a biocharu se smíchaly a byly ponechány k mísení se na magnetickém míchadlem po dobu 150 minut, viz Obrázek 37. Během míchání docházelo k sorbování ropných látek na biochar. Následně byly směsi přefiltrovány, viz Obrázek 38, a odeslány na rozbor do laboratoří Slovnaft a.s. (CHSKCr, uhlovodíky NEL)

#### Stanovení nepolárních extrahovaných látek (NEL):

Metoda je založená na extrakci látek z okyseleného vzorku extrakčním činidlem S-316 (stanovení EL), odstranění polárních látek na silikagelu (stanovení NEL), záznam infračerveného (IČ) spektra v oblasti od 3150 cm<sup>-1</sup> do 2750 cm<sup>-1</sup> a vyhodnocení na základě naměřených absorbancí C-H valenčních skupin pomocí empirických vztahů. Metoda je vhodná pro skupinové stanovení ropných látek.

**Stanovení chemické spotřeby kyslíku s oxidačním činidlem dichroman (CHSKr) :**

Oxidovatelné látky se ve vzorku oxidují pomocí známého množství dichromanu didraselného v přítomnosti síranu rtuťnatého a stříbrného katalyzátoru v prostředí koncentrované kyseliny sírové. Reakce probíhá v mineralizátoru – termobloku 2 hodiny při  $(148 \pm 3) ^\circ\text{C}$ .

Množství přítomných oxidovatelných látek se v průběhu reakce s dichromanem snižuje. Nezreagovaný dichroman se titruje roztokem síranu diamonno-železnatého na indikátor feroín a bod ekvivalence se určí vizuálně. Základní skupinu oxidovatelných látek ve vodě tvoří organické látky, které vzorek vody v závislosti na stupni znečištění obsahuje. Pro vzorky vody s nižším obsahem organických látek se na stanovení CHSKr (od 5 do 50 mg/l) používá norma STN 75 7376 a pro vyšší obsah do 700 mg/l norma STN ISO 6060.



Obrázek 38: Sorbování ropných látek z odpadních vod na biochar[autor]



Obrázek 39: Ukázka filtrace jednotlivých promíchaných směsí [autor]

Tabulka 18: Výsledky CHSK a NEL u ropných látek před a po sorbování biocharem

Mechanický stupeň – VSTUP			
	před úpravou	po úpravě	
CHSKCr (STN ISO 6060)	546	24	mgO <sub>2</sub> /l
UHLOVODÍKY NEL	99,2	0,22	mg/l

Mechanický stupeň – VÝSTUP			
	před úpravou	po úpravě	
CHSKCr (STN ISO 6060)	301	21	mgO <sub>2</sub> /l
UHLOVODÍKY NEL	82,3	0,40	mg/l



Chemický stupeň – VÝSTUP			
	před úpravou	po úpravě	
CHSKCr (STN ISO 6060)	244	17	mgO <sub>2</sub> /l
UHLOVODÍKY NEL	59,2	0,29	mg/l

Vysvětlivky: CHSKCr (chemická spotřeba kyslíku, oxidační činidlo dichroman), NEL (nepolární extrahovatelné látky)

### Dílčí výsledky a diskuze

Nejlepší účinnost při adsorbování ropných látek byla ověřena u mechanického stupně čištění (96%). U ostatních dvou fází byla účinnost adsorpce 93%. Co se týká adsorpce nepolárních extrahovaných látek (uhlovodíky) byla účinnost téměř 100% (mezi 99,5–99,8 %). U všech stupňů čištění byla účinnost adsorpce biocharu ověřena a můžeme tak učinit závěr, že pilotní testy ověřily nadstandartní adsorpční účinky biocharu u odpadních vod. Tyto získané výsledky nabízí různé možnosti doplňujících experimentů, jako je určení spalného tepla u biocharu před a po provedení sorpce apod., rovněž dojde ke zopakování experimentu a rozšíření o celou koncentrační řadu. Tyto pokusy tak otevírají cestu k případnému dalšímu potenciálnímu patentu.

## 6.5 Příprava nanokompozitů

Nanokompozity kovů a jejich oxidů připravených z grafen oxidu mají velký potenciál ve vědecké a technologické aplikaci, a to pro své optické a elektrické vlastnosti [26]. Zároveň se jedná o nové materiály s prokázanými fotokatalytickými, adsorpčními a antimikrobiologickými vlastnostmi [1 - 3].

Podrobný přehled o fotoaktivitách kompozitů GO a rGO s různými kovy (oxidy) a na to navazující jejich schopnost fotodegradace polutantů v odpadních vodách, je uveden v citované publikaci [3]. Tato rešeršní publikace obsahuje v tabulkové formě přehled různých typů kompozitů a jejich adsorpčních schopností včetně antimikrobiálních. Kompozity na bázi Cu či Cu<sub>2</sub>O mají fotokatalytické vlastnosti [1] a lze je aplikovat i jako antibakteriální agens [3].

V literatuře popsány způsoby příprav kompozitů na bázi mědi z GO jsou uvedeny v Tabulce 19.

Tabulka 19: Přehled kompozitů na bázi mědi z GO

Grafen oxid (úprava)	Měďnatá sůl	Reakční podmínky	Redukční činido	Nanokompozit	Lit.
SONIKACE	octan měďnatý	roztok NaOH GO/Cu <sub>2</sub> O	teplota 400 °C	GRAFEN/Cu	[4]
KOLOID	octan měďnatý	lab.teplota 24 hod	NaBH <sub>4</sub>	rGO/Cu	[2]
SONIKACE	octan měďnatý	ethylen glykol	diethyl glykol	rGO/Cu <sub>2</sub> O	[5]
SUSPENZE	síran měďnatý	H <sub>2</sub> O roztok laktozy	laktoza disacharid	rGO/Cu <sub>2</sub> O	[6]
SUSPENZE	octan měďnatý	n-propylamin interkalace	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	rGO/PA/Cu <sub>2</sub> O	[7]

V našem případě jsme pro přípravu kompozitu GO-Cu využili principu napětí kovů. tzv. Beketova řada a sonikaci, která měla za cíl odlupování mědi ve stavu zrodu z povrchu Fe hřebíku. Fe hřebík zároveň sloužil jako intenzivní míchadlo (magnetická míchačka), viz experimentální část. Byla popsána schopnost Fe<sup>2+</sup> jako redukčního agens vůči GO [8]. Proto jsme i v našem případě předpokládali jeho určitou aktivitu při naší syntéze.

Obdobně jsme reakci (CuSO<sub>4</sub> + Fe – hřebík) provedli s biocharem [9], další variantou bylo vystavení biocharu působení roztoku síranu měďnatého v přítomnosti kyseliny askorbové. Schopnost zredukovat Cu<sup>2+</sup> na elementární měď kyselinou askorbovou jsme předem potvrdili experimentem při teplotě 75 °C po dobu 3 hodin.

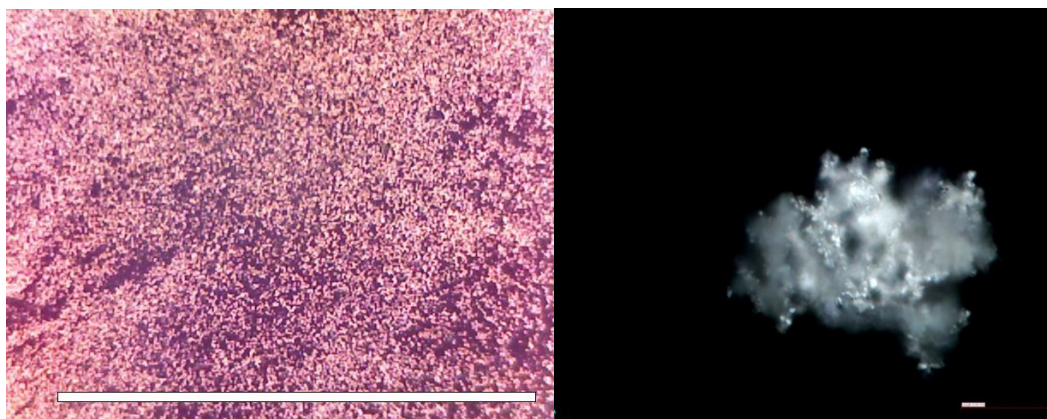
### Experimentální část

a) Folie GO (0,15 g) byla sonikována v Erlenmeyrově baňce 20 minut v 20 ml destilované vody a následně byl k suspenzi přidán síran měďnatý (1,5 g) a ocelový hřebík (2,5 x 0,5 cm) jako magnetické míchadlo. Tato reakční směs byla intenzivně míchána 15 min a následně stejnou dobu sonikována v lázni o teplotě 40 - 50°C. Toto se 2x opakovalo. Po vychlazení suspenze a po odstranění částečně poměděného hřebíku byla směs přefiltrována, promyta destilovanou vodou a sušena při 50–60°C. Následně byly odebrány vzorky na FT IR a SEM analýzu.

b) Biochar (1,76 g) + hřebík (2,5 x 0,5 cm) jako magnetické míchadlo byly vloženy do Erlenmeyrovy baňky a zality roztokem síranu měďnatého (4,07 g) v 30 ml H<sub>2</sub>O. Tato reakční směs byla intenzivně míchána 15 minut a následně stejnou dobu sonikována v lázni o teplotě 40 - 50 °C. Tento proces se dvakrát zopakoval. Po vychlazení suspenze a po odstranění částečně poměděného hřebíku byla směs přefiltrována destilovanou vodou

a sušena při teplotě 50 - 60 °C. Produkt byl připraven k testování na adsorpční schopnost či na rozklad polutantů.

Test redukčních schopností kyseliny askorbové vůči solím kovů byl proveden vůči síranu měďnatému, dusičnanu stříbrnému a částečně redukovanému GO s kladným výsledkem, byly získány nanoměď a nanostříbro, viz Obrázek 40. Tohoto se nepodařilo dosáhnout při redukci  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  kyselinou askorbovou na nano Ni. Nikl se vyloučil ve velmi slabé vrstvě na Fe hřebíku, ale vliv sonikace na jeho stažení z hřebíku se zde neprojevil.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  je sám o sobě redukční činidlo, ve vodném prostředí kyseliny se hydrolyzoval na  $\text{SnOCl}_2$  a reakční směs se zakalila. Její další průběh jsme nesledovali.



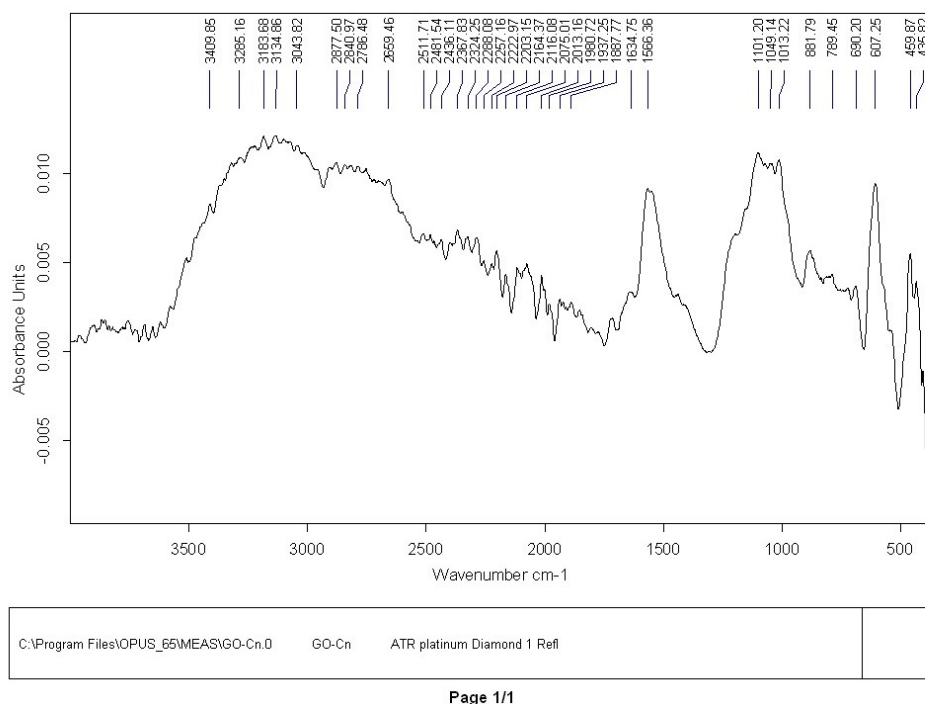
Obrázek 40: Mikroskopické snímky nano Cu (úsečka 1mm) a nano Ag (úsečka 0,05 mm) [autor]

c) Biochar (1,35 g) byl přidán do roztoku síranu měďnatého v 50 ml destilované vody. Směs byla intenzivně míchána 15 minut a následně přidána kyselina askorbová. Směs se intenzivně míchala v 50°C vodní lázni 5 hodin. Filtrát byl promýván destilovanou vodou a ethanolem a poté sušen při 50 - 60 °C. Produkt byl připraven pro testování na adsorpční schopnosti a na rozklad polutantů.

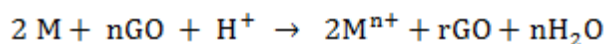
d) Biochar (1,89 g) byl přidán do roztoku síranu měďnatého (8,17 g) v 50 ml destilované vody, kde míchání zajišťoval hřebík 2,7 x 0,5 cm. Směs byla intenzivně míchána a střídavě sonikována, to vše při teplotě 50 - 60 °C, následně byla přidána kyselina askorbová (11,01 g) a opakovalo se míchání a sonikování po dobu 2 hodin. Zpracování filtrátu bylo stejné jako je uvedeno výše.

### Dílčí výsledky a diskuze

Pro ilustraci se nachází v této podkapitole rovněž IR spektrum nanokompozitu rGO-Cu-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (viz Obrázek 41), na kterém se neidentifikovaly vibrace charakterizující –C=O a –COOH skupiny u grafen oxidu (1713 cm<sup>-1</sup>). Spektrum obsahuje silný a široký pás (2500-3400 cm<sup>-1</sup>) charakterizující –OH, a 3 silné absorbance (1101 cm<sup>-1</sup>, 1049 cm<sup>-1</sup>, 1013 cm<sup>-1</sup>) charakterizující vazby V<sub>s</sub> a V<sub>as</sub> C-O-C, C-O, =C-O-C. Stejně silný pás je při 607 cm<sup>-1</sup>, což lze přiřadit vibraci vazby Fe-O, a to v souladu s publikovanými údaji. Vibrace vazby Fe-O se pohybují v rozmezí hodnot vlnočtu 400–700 cm<sup>-1</sup> [10,11].

Obrázek 41: IR spektrum nanokompozitu rGo-Cu-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

To, co jsme předpokládali v úvodu, tj. zapojení mědi (ve stavu zrodu) a železa v nulové dvojmocné formě do reakce s grafen oxidem, bylo analýzou získaného produktu potvrzeno. Předpokládaný průběh lze vyjádřit tímto reakčním schématem [12]:



M = Cu, Fe (deprotonizace –COOH)

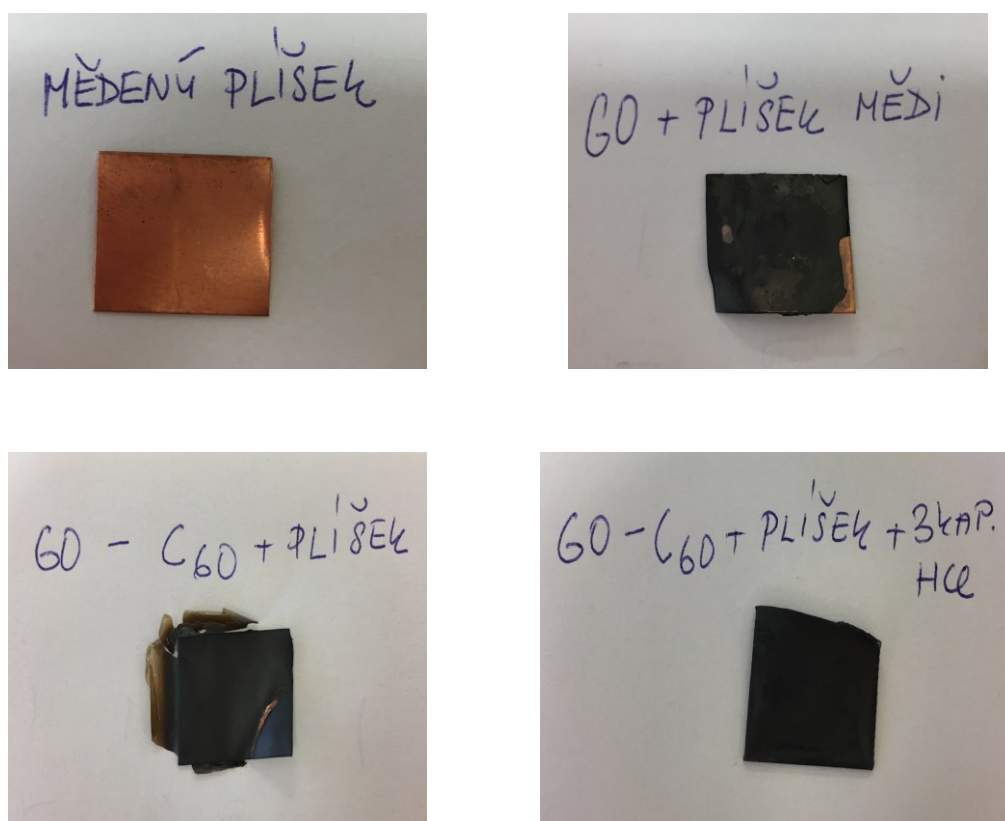
V případě železa předpokládáme následnou vzájemnou reakci síranů železnatého a železitého za vzniku podvojného oxidu železa. V případě mědi lze uvažovat i s částečnou oxidací na Cu<sub>2</sub>O. Výsledky SEM analýzy a FTIR analýzy prokázaly přítomnost nanočástic mědi a oxidů železa, které v podstatě obalily redukované lístky grafen oxidu.

Od produktu bylo technikou FTIR pořízeno spektrum, na kterém nebyly identifikovány vibrace charakterizující –C=O a –COOH skupiny u grafen oxidu (1713 cm<sup>-1</sup>). Spektrum obsahuje silný a široký pás (2500–3400 cm<sup>-1</sup>) charakterizující –OH, a 3 silné absorbance (1101 cm<sup>-1</sup>, 1049 cm<sup>-1</sup>, 1013 cm<sup>-1</sup>) charakterizující vazby V<sub>s</sub> a V<sub>as</sub> C-O-C, C-O, =C-O-C. Stejně silný pás je při 607 cm<sup>-1</sup>, což lze přiřadit vibraci vazby Fe-O, a to v souladu s publikovanými údaji. Vibrace vazby Fe-O se pohybují v rozmezí hodnot vlnočtu 400 - 700 cm<sup>-1</sup> [15,16].

Jsou publikovány cílené přípravy rGO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> za účelem přípravy magnetického materiálu pro různé aplikace, např. čištění odpadních vod magnetickou separací, adsorpční materiál pro extrakci polycyklických uhlovodíků v ŽP jako cílový nosič lékových preparátů, diagnostiku apod. [13, 14, 15, 16]. Cesty přípravy rGO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> jsou v podstatě dvě, připraví

se samostatně nanočástice  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Massaretovým způsobem ( $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{NH}_4\text{OH}$ ), a dodatečně se dispergují do suspenze GO [40] nebo reakce mezi ionty železa proběhne přímo v přítomnosti GO s následnou redukcí hydrazín hydrátem [9]. Prokázali jsme, že lze chemickou cestou pokrýt měděnou plochu částečně zredukovaným grafen oxidem. Zároveň jsme ověřili redukční schopnost mědi vůči suspenzím grafen oxidu, či jeho hybridních sloučenin. Lze připravit nanokompozity mědi, stříbra a železa s redukováným grafen oxidem jako nosičem.

K potvrzení chemické reakce, viz rovnice ( $2\text{M} + n\text{GO} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{M}^{n+} + r\text{GO} + n\text{H}_2\text{O}$ ), jsme do vodní suspenze grafen oxidu a grafen oxidu- $\text{C}_{60}$  [40] ponořili měděný plíšek (2x2 cm) na dobu cca 12 hodin. Po vytažení měděného plíšku a jeho vysušení (50 - 60 °C) byl jeho povrch potažen uhlíkatou fólií (viz. Obrázek 42). Kompaktnější film na mědi vznikl okyselením suspenze HCl. Rovněž nás zajímala změna grafen oxidu v suspenzi po vytažení Cu plíšku. Po odpaření (vysušení při 50 - 60 °C) vody ze suspenze, byl získán fóliový odparek, který byl podroben testu tepelné stability a porovnán s výchozím GO.



Obrázek 42: Foto výchozího Cu plíšku a) před ponořením do suspenzí, b) po ponoření do GO, c) po ponoření do GO- $\text{C}_{60}$  + 3 kapky HCl [autor]

## Dílčí závěr

Prokázali jsme, že lze chemickou cestou pokrýt měděnou plochu částečně zredukovaným grafen oxidem. Zároveň jsme ověřili redukční schopnost mědi vůči suspenzím grafen oxidu, či jeho hybridních sloučenin. Lze připravit nanokompozity mědi, stříbra a železa s redukováným grafen oxidem jako nosičem. Jako uhlíkatý nosič může nově sloužit i biochar, což by byla další cesta jeho využití v aplikacích, např. jako katalyzátor, adsorbent, dekontaminačními účinky.

## Dílčí literatura

- [1] Vempati, S., Uyar, T., 2014, *Fluorescence from graphene oxide and the influence of ionic, pi-pi interactions and heterointerfaces: electron or energy transfer dynamics*, Phys. Chem. Chem. Phys. 16, pp. 21183-21203.
- [2] Zhang, W., Li, X., Yang, Z., Tang, X., Ma, Y., Li, M., Hu, N., Wei, H., Zhang, Y. 2016, *In situ preparation of cubic Cu<sub>2</sub>O-RGO nanocomposites for enhanced visible-light degradation of methyl orange*, Nanotechnology 27.
- [3] Richtera, L., Chudobova, D., Cihalova, K., Kremplova, M., Milosavljevic, V., Kopel, P., Blažkova, I., Hynek, D., Adam, V., Kizek, R. 2015, *The Composites of Graphene Oxide with Metal or Semimetal Nanoparticles and Their Effect on Pathogenic Microorganisms*, Materials 8, pp. 2994-3011.
- [4] Upadhyay, R., Soin, N., Roy, S. S. 2014, *Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review*, RSC Adv. 4, pp. 3823-3851.
- [5] Zhang, M., Gao, B., Vanegas, D. C., McLamore, E. S., Fang, J., Liu, L., Wu, L., Chen, H. 2014, *Simple approach for large-scale production of reduced graphene oxide films*, Chem. Engin. J., 243, pp. 340-346.
- [6] Hwang, J., Yoon, T., Jin, S.H., Lee, J., Kim, T-S., Hong, S.H., Jeon, S. 2013, *Enhanced Mechanical Properties of Graphene/Copper Nanocomposites Using a Molecular-Level Mixing Process*, Adv. Mater, 25, pp. 6724-6729 .
- [7] Yan, X-Y., Tong, X-L., Zhang, Y-F., Han, X-D., Wang, Y-Y., Jin, G-O., Oin, Y., Guo, X-Y. 2012, *Cuprous oxide nanoparticles dispersed on reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen*, Chem. Commun. 48, pp. 1892-1894.
- [8] Roy, I., Bhattacharyya, A., Sarkar, G., Saha, N. R., Rana, D., Ghosh, P. P., Palit, M., Das, A. R., Chattopadhyay, D., Affiliations, S. 2014, *In situ synthesis of a reduced graphene oxide/cuprous oxide nanocomposite: a reusable catalyst*, RCS Advances 94.



- [9] Wang, M. Y., Huang, J., Tong, Zh., Li, WH., Chen, J. 2013, *Reduced graphene oxide-cuprous oxide composite via facial deposition for photocatalytic dye-degradation*, J. of Alloys and Compounds, 568, pp. 26-35.
- [10] Cao, X., Qi, D., Yin, S., Bu, J., Li, F., Goh, Ch. F., Zhang, S., Chen, X. 2013, *Ambient Fabrication of Large – Area Graphene Films via a Synchronous Reduction and Assembly Strategy*, Adv. Mater.
- [11] Han, Q., Wang, Z., Xia, J., Chen, S., Zhang, X., Ding, M. 2012, *Facile and tunable fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene oxide nanocomposites and their application in the magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples*, Talanta 101, pp. 388-395.
- [12] Yao, Y., Miao, S., Liu, S., Ma, Li., P., Sun, H., Wang, S., 2012, *Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> graphene nanocomposite*, Chemical Engineering Journal 184, pp. 326 -332.
- [13] Narayanan T. N., Liu, Z., Lakshmy P. R., Gao, W., Nagaoka, Y., Kumar, D., S., Lou, J., Vajtai, R., Ajayan, P.M. 2012, *Synthesis of reduced graphene oxide – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> multifunctional freestanding membranes and their temperature dependent electronic transport properties*, Carbob, 50, pp. 1338 -1345.
- [14] Yang, X., Zhang, X., Ma, Y., Huang, Yi., Wang, Y., Chen, Y. 2009, *Supermagnetic graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers*, J.Mater.Chem., 19, pp. 2710-2714.
- [15] Friedrichová, R., Klouda, K., Weisheitelová, M., Roupcová, P. 2016, *Tepelná stabilita biocharu a jeho modifikovaných verzí*. In Sborník příspěvků z mezinárodní konference PO 2016. Ostrava.SPBI, 76-85. ISBN 978-80-7385-177-4.
- [16] Roupcová, P., Klouda, K., Pavlovský, J. 2015, *Příspěvek k monitorování ekotoxicity u uhlikatých nanočástic na bázi grafenu*. In Sborník příspěvků z mezinárodní konference BOZP 2016. Sepetná:SPBI,s. 74-77. ISBN 978-80-7385-175-0.

## 6.6 Příprava laminovaných a sendvičových sloučenin s nanotextíliemi

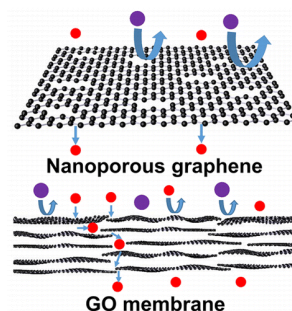
Fólie (membrána) GO má laminární vrstevnatou strukturu s funkčními kyslíkatými epoxidovými, karboxylovými, karbonylovými nebo hydroxidovými skupinami, které navozují hydrofilní charakter  $\text{sp}^3\text{C-O}$  (cca 40%), ale rovněž obsahuje i hydrofobní část  $\text{sp}^2\text{C=O}$  [1]. Existují možné způsoby přípravy těchto membrán [1], jako je roztěr kapky koloidní suspenze GO na hladký povrch ( $\text{SiO}_2$ , polymer, papír atd.), nástřik suspenze sprejem na daný povrch, vakuovou filtrací nebo Langmuir-Blodgett metodou. Membrány GO mohou existovat pouze jako volný C-skelet (free standing), deponované na jinou membránu a funkčně propojené s polymerem či upravené do polymerní matrice „In situ“

za vzniku nekovalentního či kovalentního propojení kompozitu [2 - 5] nebo deponováním na porézním materiálu [6 - 9].

Kyslíkaté funkční skupiny GO mohou být do určitého stupně deoxidovány v závislosti na použitém redukčním činidle, čímž je připravena sloučenina v literatuře obecně značená jako rGO. U této sloučeniny dochází ke zvýšení tepelné stability, hydrofobního charakteru a rovněž ke zvýšení schopnosti  $\pi$ - $\pi$  interakcí a vzniku defektů (pórů) ve skeletu uhlíkaté mřížky. Samotný grafen je monoatomickou vrstvou uhlíku a je nerozpustný pro jakékoliv plyny nebo roztoky, zatímco GO (rGO) s kontrolovanými vadami vykazuje velký potenciál pro aplikaci ve filtrační technologii. U grafenu se proto cíleně v C-mřížce vytváří póry pomocí řízeného paprsku elektronů, oxidačně chemickým leptáním ionty či kyslíkatou plazmou. Velikost pórů a jejich získaný tvar jsou publikovány v grafickém provedení [5, 10]. Velikost a tvar pórů následně ovlivňuje aplikaci Obrázek 43 [11], kde je patrný rozdílný průběh separace plynů, iontů u GO a grafenu.

Membrány na bázi grafenu, GO, rGO jsou aplikovány v oblasti molekulární separace, a to jak v selektivní separaci plynů, iontů, malých a ultramalých částic, odsolování a čištění vody včetně dezinfekce [4,6,7,12 - 17].

Na výsledky separací plynů a iontů má vliv rychlost difúze [18], interkalace mezi vrstvami [19], rozestup mezi dílčími nanočásticemi GO poskytující kanálky (Obrázek 43), velikost mezer mezi laminárními vrstvami a stupeň zesíťování. Rovněž funkční skupiny rozšiřují separační schopnosti a možnosti. Příklady selektivní separace:  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4/\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  [9, 20 - 23]. Fólie na bázi grafenu nacházejí uplatnění díky svým filtračním schopnostem, ale rovněž v dalších aplikacích jako adsorpční materiály, elektrody do baterií, elektrody superkapacitátorů, fotokatalýzy, antibakteriální materiály a senzory vlhkosti, organických a biologických látek.



Obrázek 43: Porézní grafenová membrána a stohovité uspořádání GO membrány

## Experimentální část

Oxidací grafitu podle Hummerse z roku 1958 tj. oxidační směsí  $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  byl získán GO. Po rozložení směsi vodou, roztokem  $\text{HCl}$  a 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , následně opakované dekantaci a odstředování byla získána vodní suspenze s negativní reakcí na síranové ionty.



Regulací času a rychlosti odstředování byla získána suspenze příslušné hustoty, která umožnila varianty při nanášení na nanotextílii (viz níže).

Stejným postupem byl oxidován grafit společně s  $C_{60}$ , fluorografitem  $CF_{0.9}$  a sloučeninami po pyrolýze biomasy – biocharém v různých hmotnostních poměrech, nejčastěji 2:1 ve prospěch grafitu. Takto byly připraveny hybridní sloučeniny  $GO-C_{60}$ ,  $GO-CF$ ,  $GO$ -biochar, které byly schopny vytvořit film (fólii), membránu. Tyto připravené suspenze hybridních sloučenin a  $GO$  byly špachtlí nebo mechanickým roztíráním či ve formě aerosolu nanášeny na nanotextílie a dle hustoty suspenzí se docílilo lamelování nanotextílií, kompozitního uspořádání (nanotextílie mezi vrstvami  $GO$ ) či sendvičového uspořádání, tj. střídání vrstev (nanotextílie- $GO$ -nanotextílie), viz ilustrační Obrázek 43. Toto umožňuje široké spektrum variant, např. další nanesení na vrstvy  $GO$ , střídání typu nanotextílií. Další variantou je stupeň zasítování nanovláken v nanotextílii. Toto rovněž ovlivňuje stupeň adsorpce na povrchu či průnik skrz textílii. Následuje vždy sušení s postupným nárůstem teploty 25 - 70 °C. Pro využití ve fotokatalýze byl připraven i kompozit  $GO-TiO_2/PCL/GO-TiO_2$  a sendvič, kde do suspenze  $GO$  byly zavedena ocelová mikroválka s cílem získat fólii stínící magnetické záření.



Obrázek 44: a) laminace nanotextílie, b) kompozit [autor]

#### a) Oxidace grafitu – příprava $GO$

3 g grafitu byly v Erlenmeyerově baňce převrstveny 65 ml koncentrované  $H_2SO_4$ , přidány 4 g  $NaNO_3$ . Směs byla míchána magnetickým míchadlem a ve vodní lázni ochlazená na 7-10 °C. Poté bylo po částech přidáno 7 g  $KMnO_4$  a směs byla postupně ohřívána na laboratorní teplotu, která byla postupně zvyšována na teplotu 50 - 66 °C. Při této teplotě byla houstnoucí reakční směs míchána 4 hodiny. Poté byla směs ponechána při laboratorní teplotě přes noc a následně bylo do baňky přidáno 40 ml  $HCl$  a 40 ml 30%  $H_2O_2$  a směs byla míchána 1 hodinu. Následoval rozklad (reakce) a finální přidání 150 ml destilované vody. Směs byla odstředěna, kyselá vodní část byla dekantována a na závěr bylo přidáno

dalších 100 ml destilované vody. Tento postup byl 20x opakován do negativní reakce na síranové ionty.

### b) Oxidace grafitu a biocharu

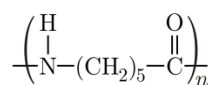
1,22 g biocharu a 1,7 g grafitu bylo v Erlenmeyerově baňce převrstveno 40 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 20 ml  $\text{HNO}_3$ . Tato směs byla ochlazena ve vodní lázni na 7–10 °C (míchána magnetickým míchadlem). Poté bylo po částech za intenzivního míchání přidáno 20 g  $\text{KClO}_3$ . Směs byla postupně zahřátá na laboratorní teplotu, která byla postupně zvyšována na 50–60 °C. Při této teplotě byla po dobu 4 hodin intenzivně míchána. Vzniklá reakční směs byla ponechána při laboratorní teplotě 4 dny. Následovalo přidání 100 ml destilované vody, 40 ml  $\text{HCl}$  a 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Připravená kyselá směs byla odstředěna a kyselá vodní část byla dekantována. Opět bylo přidáno 100 ml destilované vody a proces odstřeďování a dekantace se 20x opakoval do negativní reakce na síranové ionty. Procesy byly provedeny za stejných reakčních podmínek jako u biocharu, rovněž pro C60, CF 0,9.

### c) Kompozit GO-TiO<sub>2</sub>

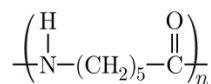
Do Erlenmeyerovy baňky bylo přidáno k 8 ml husté suspenze GO 44 mg nano  $\text{TiO}_2$ . Směs byla střídavě sonifikována a míchána. Obsah baňky zhoustl (hnědá kašovitá hmota) tak, že bylo nutno přidat 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  a následně míchat a sonifikovat při 40 °C 4 hodiny. Po vychlazení byla suspenze nanosena na nanotextilie PCL. Připravené fólie byly 16 hodin sušeny při teplotách 25 - 70°C.

Ocelová mikrovlna byla poskytnuta Technickou univerzitou v Liberci. Jedná se o velmi tenká kovová vlákna staplové délky, přičemž jejich průměr se pohybuje kolem 8  $\mu\text{m}$  a délka je cca 45 mm. Tato vlákna nacházejí uplatnění díky svým elektrickým a magnetickým vlastnostem při konstrukci směsových plošných textilií se zvýšenou elektrickou vodivostí, např. pro odstínění rušivých elektromagnetických polí.

Nanotextilie polymeru



PCL polykaprolaktam



PA6 polyamid

Nanovlákna polymeru byla připravena na Technické univerzitě Liberec technologií „Nanospider“. Tato vlákna byla nanosena na podklad z polypropylenu do formy nanotextilie.

*Specifické použité chemikálie:* nano  $\text{TiO}_2$  od firmy Sigma Aldrych, biochar – produkt pyrolýzy biomasy (Biouhel Zlín s.r.o.)  $\text{C}_{14}\text{O}$ , 2% znečištění solemi Si, Al, K, Ca, Mg.

*Specifické přístrojové vybavení:*

- ohmmetr Agilent 53131A spolu s elektrodovým systémem pro měření elektrické vodivosti, obvodový analyzátor Rohde&Schwarz ZNC 3 spolu s držákem vzorků dle ASTM 4935 - 10 pro hodnocení elektromagnetické stínící účinnosti plošných vzorků.

### Dílčí výsledky a diskuze

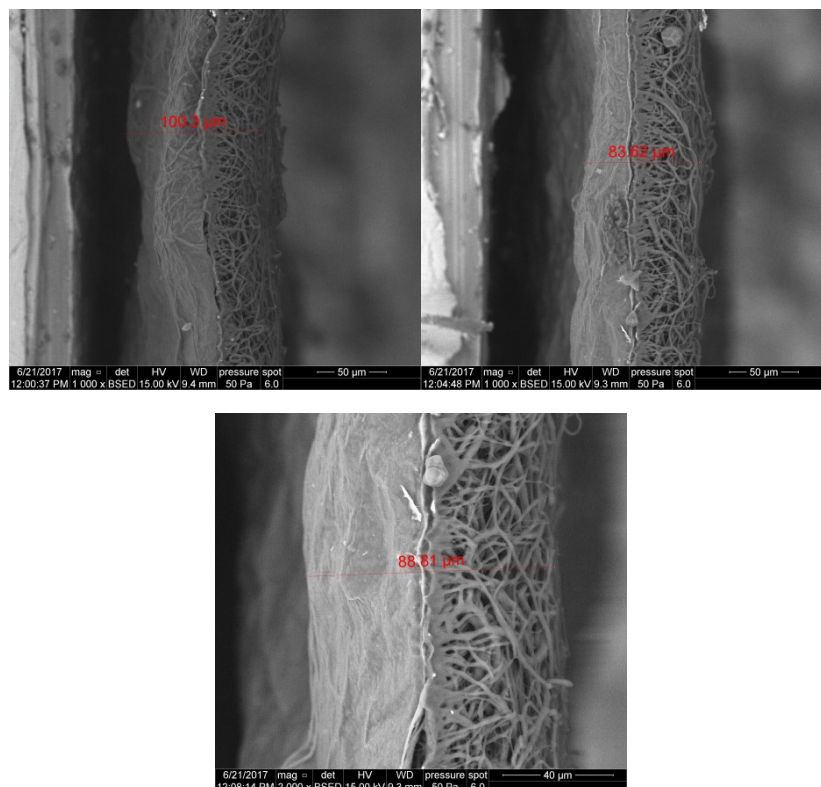
Jak již bylo uvedeno v experimentální části, popsáný postup umožňuje řadu modifikací v kombinaci GO a jeho hybridních sloučenin s nanotextíliemi, a to v závislosti na způsobu nanášení suspenze, její hustotě, typu a struktuře nanovláken v aplikované nanotextílii.

Postup umožňuje mechanické modifikace (ocelová vlákna společně s GO mezi vrstvami PCL) a chemické modifikace ( $\text{nTiO}_2$ ).

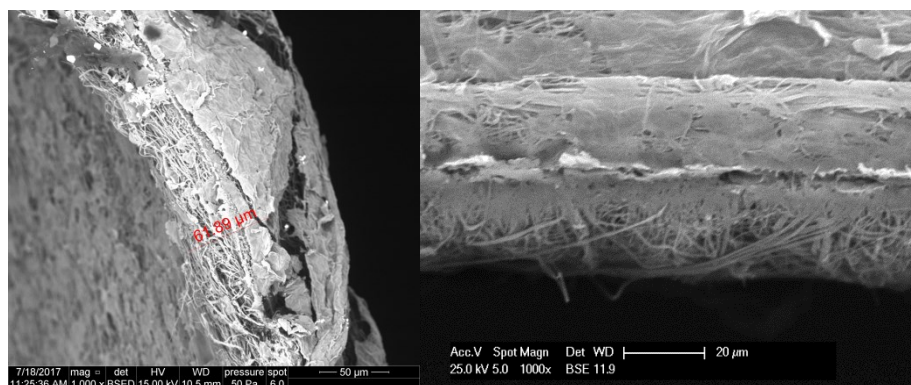
Velikost nanosených vrstev GO a jeho hybridů byla sledována změnou hmotnosti včetně následného přepočtu na plošnou jednotku nanotextílie či pomocí tloušťky řezu (viz SEM).

Vedle SEM analýzy (viz Obrázky 44 - 48) se z důvodů bezpečnosti při aplikacích stanovovala tepelná stabilita s využitím TGA a DSC analýzy (viz Obrázky 49 - 56).

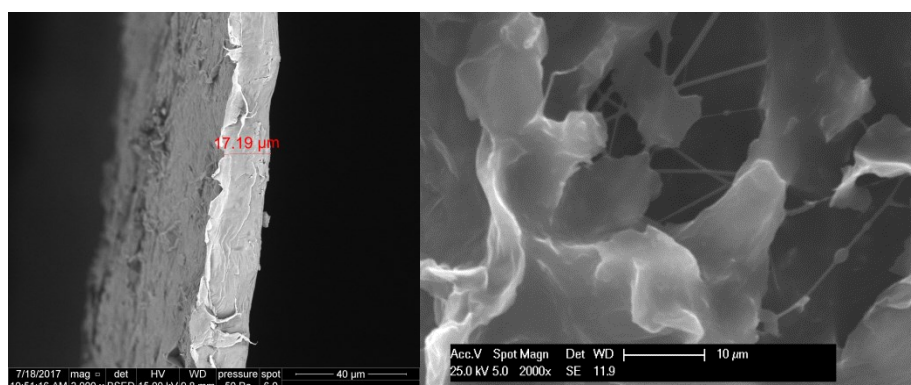
V další části jsou uvedeny snímky řezu a povrchu vybraných fólií (membrán). Důležitá vlastnost je tepelná odolnost, která je prezentovaná křivkami TGA a DSC analýzy.



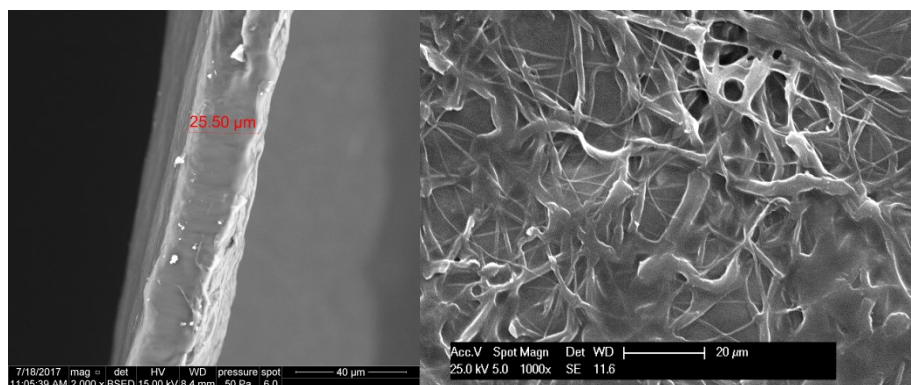
Obrázek 45: Řezy kontaktu nanotextílie PCL s nanoseným GO (laminace nanotextílie)



Obrázek 46: Řez a struktura produktu I (PA6/GO/PA6) – sendvič

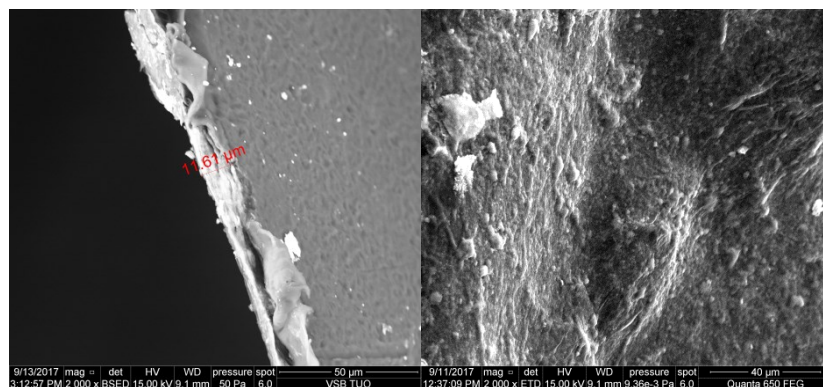


Obrázek 47: Řez a struktura povrchu produktu II (GO–biochar/PCL/GO–biochar) – kompozit



Obrázek 48: Řez a struktura povrchu produktu III (GO/PCL/GO)





Obrázek 49: Řez a struktura povrchu GO-TiO<sub>2</sub>/PCL/GO-TiO<sub>2</sub> – kompozit

### Porovnání výsledků termické analýzy sendviče PA6/GO/PA6 s nanotextílií PA6 (I)

Zajímavý je průběh rozkladu u sendviče na Obrázku 53, kde se od teploty 150 °C střídají rovnoměrně exoeфекty s endoeфекty, s nejvyššími váhovými úbytky v průběhu endoeфекtů. Celý rozklad sendviče končí exoeфекtem s maximem při teplotě 567 °C a s váhovým úbytkem 25 %.

Samotný rozklad nanotextílie PA6 probíhá od 150 °C do 285 °C táhlým endoeфекtem a váhovým úbytkem 23 hm. %. Nejvyšší váhový úbytek (39 hm. %) je rovněž při endoeфекtu 430 °C. Na křivce (Obrázek 51) se nachází dva exoeфекty, první při 384 °C s váhovým úbytkem 6 hm. % a druhý s hlavním maximem při 515 °C a váhovým úbytkem 19 hm. %. Vliv GO se projevil tím, že rozklad sendviče má vyšší tepelné zabarvení. První a poslední exoeфекt u sendviče je ovlivněn exoeфекty rozkladu GO. V porovnání tvaru a průběhu TGA a DSL křivek sendviče s GO a nanotextílie je patrné vzájemné ovlivnění těchto složek u vzniklého sendvičového uspořádání.

### Porovnání výsledků termické analýzy kompozitů GO-biochar/PCL/GO-biochar (II)

Naměřený termogram (Obrázek 54) byl v teplotním rozmezí 254 - 630°C rozdělen na tři bloky b) c) d) se spojitým exotermním zabarvením. U bloku b) je maximum píku při teplotě 268 °C, u bloku c) je teplotní rozpětí 330–510°C s třemi náznaky maxim, vysoký pík exoeфекtu byl u bloku d) při teplotě 622 °C. Nejvyšší váhový úbytek (58 hm. %) při tepelném rozkladu se projevil u bloku c).

Samotný rozklad PCL proběhl v teplotním rozmezí 260–580 °C, s třemi identifikovanými exoeфекty s maximy při 389 °C, 410 °C, 465 °C. Hlavní úbytek váhy (73 hm. %) proběhl mezi prvním a druhým exoeфекtem (Obrázek 52). Vliv PCL se v kompozitu hlavně projevil v táhlém bloku c). Rovněž vliv hybridní sloučeniny se projevil v bloku b), c) a částečně v d). Jinak lze porovnáním TGA a DSC výchozích složek a připraveného kompozitu konstatovat zvýšení tepelné stability u kompozitu, a to o 160 °C speciálně vůči nanotextílii.

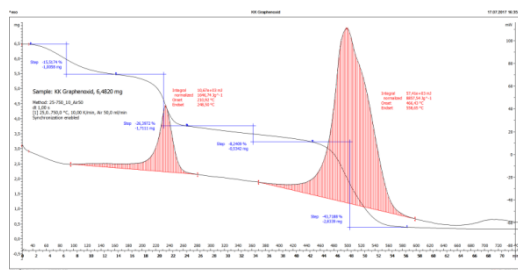
### Porovnání výsledků termické analýzy kompozitu GO/PCL/GO (III) s nanotextilií polykaprolaktamu.

Naměřený termogram v teplotním intervalu 150–600 °C byl rozdělen na 3 exotermní spojitě bloky b), c), d) s teplotou středu bloku b) 220 °C, u bloku c) tepelné rozpětí 265 - 480 °C, d) s teplotou středu 571 °C (Obrázek 55).

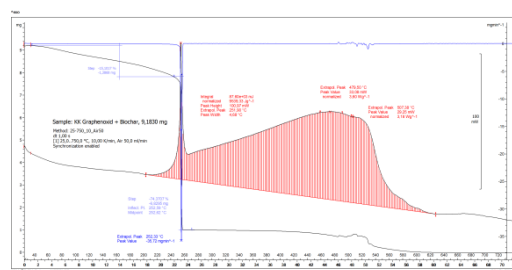
Samotný rozklad PCL proběhl v teplotním rozmezí 260 - 580 °C se třemi identifikovanými exoepekty s maximy při 389 °C, 419 °C, 465 °C (Obrázek 5). Hlavní úbytek váhy 73 hm. % byl zaznamenán mezi prvním a druhým exoepektem. Vliv PCL se v kompozitu projevil v táhlém bloku c) a GO v bloku b) a d).

Tepelná stabilita kompozitu se zvýšila o cca 100 °C oproti nanotextilii (PCL) a teplotní změnou rozpětí posledního exoepektu. U kompozitu 30 °C, u PCL 100 °C, proto lze předpokládat vzájemné fyzikální či chemické ovlivnění mezi polymerem a GO.

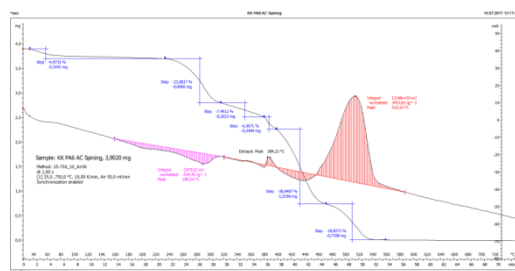
### Termická analýza výchozích prekurzorů



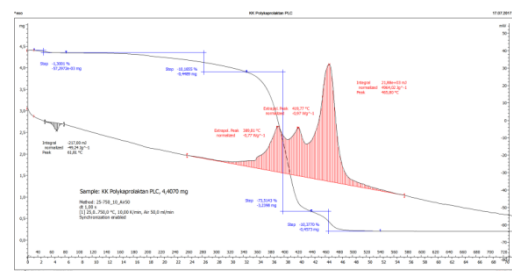
Obrázek 50: TGA a DSC analýza GO



Obrázek 51: TGA a DSC analýza GO-biochar

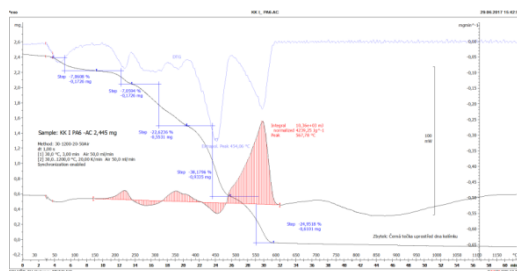


Obrázek 52: TGA a DSC analýza PA6 (polyamid 6)

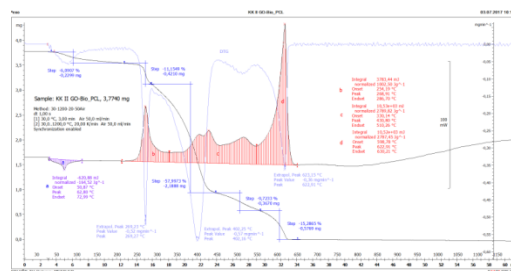


Obrázek 53: TGA a DSC analýza PCL

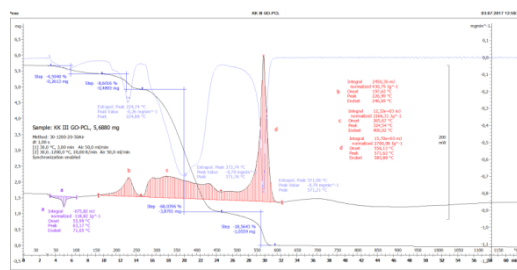
## TGA analýza produktů



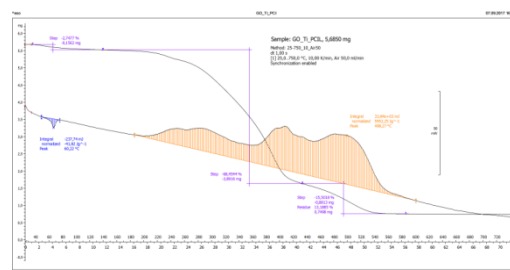
Obrázek 54: TGA a DSC analýza produktu I (PA6/GO/PA6)



Obrázek 55: TGA a DSC analýza produktu II (GO-biochar/PCL/GO-biochar)



Obrázek 56: TGA a DSC analýza produktu III (GO/PCL/GO)

Obrázek 57: TGA a DSC analýza produktu GO-TiO<sub>2</sub>/PCL/GO-TiO<sub>2</sub>Porovnání výsledků termické analýzy kompozitu GO-TiO<sub>2</sub>/PCL/GO-TiO<sub>2</sub>

Porovnáním křivek termogramů samotného kompozitu GO/PCL/GO s kompozitem s obsahem TiO<sub>2</sub> je patrný rozdíl v průběhu tepelného rozkladu. Podstatný rozdíl je u křivky TGA v poslední třetině rozkladu (viz. Obrázky 55, 56). Rozklad kompozitu s TiO<sub>2</sub> začíná o cca 30 °C později, maximum posledního exoeffektu bylo naopak o cca 70 °C nižší, přesto se tepelné zabarvení rozkladné reakce tohoto exoeffektu zdvojnásobilo.

Je patrné, že přítomnost TiO<sub>2</sub> sehrála roli v tepelných vlastnostech kompozitu GO-TiO<sub>2</sub>/PCL/GO-TiO<sub>2</sub>. Podle literatury [24] se předpokládá obalení TiO<sub>2</sub> plátky GO s využitím hydroxylových skupin na povrchu GO vede k uskupení Ti-O-C.

## Dílčí závěr

Připravené produkty z grafen oxidu a jeho hybridů s nanotextilií (PCL, PA6) mají vyšší tepelnou stálost než výchozí nanotextilie. Je otázkou hustoty a složení suspenze a porovitosti nanotextilie, k jakému propojení dojde, a jaký produkt se tím připraví.

Vzájemné propojení a kombinace složek, včetně další modifikace grafen oxidu nabízí vysokou flexibilitu aplikací, a to v elektrotechnice, jako membránový a senzorový materiál či jako adsorpční a antibakteriální materiál.

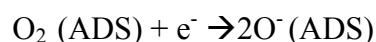
### 6.6.1 Senzory

Sloučeniny z „rodiny grafenu“ samostatně, či jako hybridní sloučeniny, kompozity s kovy a jejich oxidy nebo vodivými polymery, lze využít jako senzory plynů, par organických látek, kovů a biomolekul [22, 23].

V minulém roce vyšla rešeršní publikace [24] o aplikaci sloučenin na bázi grafen oxidu, grafenu a jeho kompozitů (hybridů) jako senzorů. Přehledně s využitím tabulek s komentářem je uvedena identifikovaná látka, složení (morfologie) senzorové matrice, citlivost, časová perioda odezvy s přiřazením citace na původní práci. Dále je publikace rozdělena na podkapitoly mající vztah k detekci plynů ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ) a parám organických látek (acetylen, aceton, alkoholy, TNT, LPG, toluen).

Uhlíkaté nanomateriály jako senzory pracují na principu elektrochemické detekce, která je charakterizována rychlým transportem elektronu mezi povrchem senzoru a detekovanou látkou viz níže uvedené rovnice [25, 26].

Adsorpce kyslíku na povrchu senzoru:  $\text{O}_2 (\text{ADS}) + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^- (\text{ADS})$



Toluen:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

Oxid uhelnatý:  $2\text{CO} + \text{O}_2^- \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{e}^-$

Vodík:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

Aceton:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 8\text{O}^- \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^-$

Formaldehyd  $\text{HCOH} + 2\text{O}^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

Podle typu senzorové matice (n-TYP nebo p-TYP) dojde ke změně vodivosti (odpory), a to snížení, či zvýšení, Počet elektronů určuje selektivitu:

$$R (\%) = (R_k - R_o) / R_k = \Delta R / R_k$$

$R_k$  - odpor při kontaktu s polutantem

$R_o$  - odpor bez kontaktu s polutantem

Jako senzorový materiál pro široké spektrum par organických látek a biomolekul se využívá grafen oxid (GO) [27], ale častěji jeho redukovaná forma (rGO, P typ polovodiče) [28] získává např. redukcí hydrazinem, kyselinou askorbovou nebo tepelně. [28 - 31]

Vedle čisté formy může být GO dopovaný oxidy kovů [100], či jako kompozit vodivého polymeru. [22]



Senzory mohou pracovat při pokojové teplotě [27] nebo při relativně vysoké [cca 200 °C] což jsou senzory na bázi grafen /oxid kovu např. ZnO, NiO, které jsou vyhřívány na porcelánové matrici [25].

### Měření elektrického proudu $I_x$ [ $\mu$ A, nA]

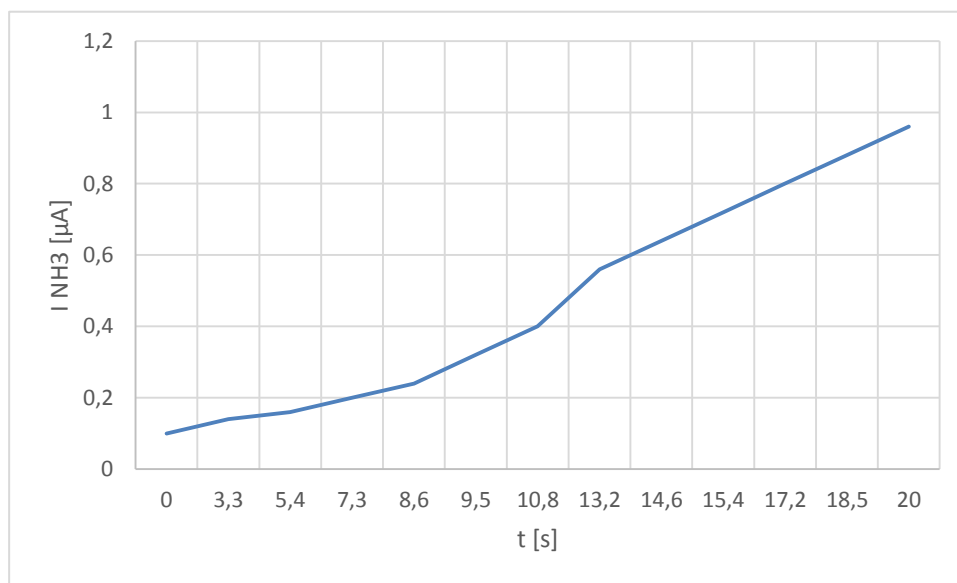
Z našich produktů se testovaly GO a rGO laminované na PCl nanotextilie, tyto produkty byly umístěny do cely s přívodem a odvodem plynu, na testovaný produkt byly z důvodu kontaktu magneticky fixovány elektrody, měření se provádělo na zařízení KEITHLEY elektrometru. Vložené napětí na elektrody bylo 5V, proud se měřil u laminátu GO v microA, u laminátu rGO v mA. Měřila se hodnota proudu před kontaktem s plynem (párami) a po kontaktu, tj. změna odporu na povrchu senzoru. Jako testovací plyn byl použit oxid uhelnatý, amoniak, sulfan, kouř z hořící cigarety. Jako těkavé páry byly zvoleny páry acetonu a propanolu. Získané hodnoty jsou uvedeny v Tabulkách 20 a 21, a to pro GO a pro rGO. Z nich je patrné, že GO je nejcitlivější na páry amoniaku, kdy je reakce na jeho identifikaci v jednotkách sekund, pro sulfan je to laminát s rGO. U těkavých organických pár jsme identifikovali závislost rozdílu proudu na koncentraci par a tato hodnota klesala s vyšší koncentrací pár. (Tabulka 21-22, Obrázek 58)

Tabulka 20: Výsledky měření změny elektrického proudu při kontaktu s plynem.

VZOREK Č.:	N012	Redukovaný GO (rGO)				
KONSTANTY						
Napětí:	5 [V]	Rozsah měření:	20 [mA]	Doba měření:	10 [s]	
PROUD I [mA]						
Agens	Koncentrace [%]	Počáteční I <sub>0</sub> [mA]	Koncový I <sub>x</sub> [mA]	Rozdíl I <sub>x</sub> [mA]	Čas záznamu	Pozn.
CO	85	1,321	1,3845	-0,0635	115323	
NH <sub>3</sub>	90	1,35	1,345	0,005	115554	
H <sub>2</sub> S	90	1,11	0,66	0,45	120657	20 s měření
Cig. Kouř	15	0,714	0,732	-0,018	152837	

Tabulka 21: Výsledky měření změny elektrického proudu při kontaktu s plynem

VZOREK Č.:	N008	100% čistý GO				
KONSTANTY						
Napětí:	5 [V]	Rozsah měření:	20 [μA]	Doba měření:	20 [s]	
PROUD I [μA]						
Agens	Koncentrace [%]	Počáteční I0 [μA]	Koncový Ix [μA]	Rozdíl Ix [μA]	Čas záznamu	Pozn.
CO	85	0,01	0,0138	-0,0038	115838	
NH3	90	0,01	22	-21,99	120354	
H2S	90	0,232	0,435	-0,203	145915	rozsah 200 μA
Cig. Kouř	15	0,17	0,135	0,035	153306	



Obrázek 58: Časová odezva na přítomnost amoniaku vůči PA6 - GO (laminát).

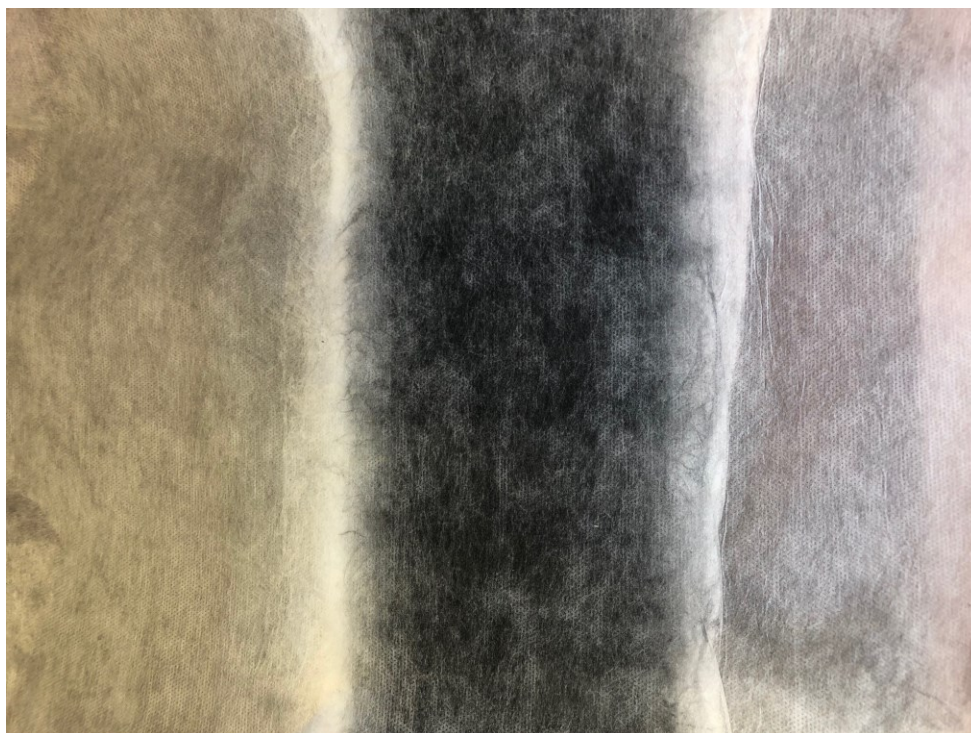
Tabulka 22: Výsledky měření změny elektrického proudu.

VZOREK Č.:	N012	Redukovaný GO (rGO)				
KONSTANTY						
Napětí:	5 (V)	Rozsah měření:	20 (mA)	Doba měření:	(min)	postupná
PROUD I (mA)						
Agens	Koncentrace ppm (10 <sup>-6</sup> )	Počáteční I <sub>0</sub> (mA)	Koncový I <sub>x</sub> (mA)	Rozdíl I <sub>x</sub> (mA)	Čas záznamu	Pozn.
1 Propanol	150	0,63	0,565	0,065	100614	
1 Propanol	100	0,63	0,31	0,32	100715	
1 Propanol	90	0,63	0,28	0,35	100819	
1 Propanol	75	0,63	0,25	0,38	100937	
1 Propanol	70	0,63	0,21	0,42	101044	
1 Propanol	50	0,63	0,16	0,47	101121	
1 Propanol	45	0,63	0,155	0,475	101236	
1 Propanol	38	0,63	0,111	0,519	101357	
1 Propanol	35	0,63	0,092	0,538	101423	
VZOREK Č.:	N008	100% čistý GO				
KONSTANTY						
Napětí:	5 (V)	Rozsah měření:	20 (nA)	Doba měření:	(min)	postupná
PROUD I (nA)						
Agens	Koncentrace ppm (10 <sup>-6</sup> )	Počáteční I <sub>0</sub> (nA)	Koncový I <sub>x</sub> (nA)	Rozdíl I <sub>x</sub> (nA)	Čas záznamu	Pozn.
Aceton	0	60	60	0		
Aceton	12	60	72	-12	112110	
Aceton	13	60	77	-17	112315	

<b>Aceton</b>	17	60	73	-13	112428	
<b>Aceton</b>	26	60	68	-8	112630	
<b>Aceton</b>	29	60	69	-9	112739	
<b>Aceton</b>	40	60	62	-2	113200	
<b>Aceton</b>	48	60	60	0	113850	

### 6.6.2 Myšlenky k technologii „meltblown“

Technologií Meltblown byly z polymeru PP (Mostek) připraveny vlákenné materiály, kde část textilie byla dopována GO, GO-biocharem (2:1) a samostatným biocharem. Následně byla textilie pokrytá krycí vrstvou (PP+PE) pro laminaci. (Obrázek 59)



Obrázek 59: Připravený sendvič s biocharem technologií Meltblow PP[autor]

Tento připravený materiál byl podroben testu dle ČSN EN 149:2002 + A1:20009 Ochranné prostředky dýchacích orgánů, a to na výřezech z adsorbantem nadopované části a části bez adsorbantu.

**Specifické použité přístroje (viz Obrázek 60):**

- Zkušební zařízení pro stanovení dýchacích odporů INSPEC;
- Sheffieldská hlava;
- Manometr GDH 200-07;

- Rotametr Yokogawa P052;
- Rotametr Yokogawa P161;
- Stopky Ruhla;
- Teploměr typ Centigrade 0,1;
- Přístroj na zkoušení filtrů aerosolem parafinového oleje LORENZ typ BIA;
- Přístroj na zkoušení aerosolem NaCl fy MOORE'S typ 1100.

### Metrologické zajištění

Metrologické zajištění přístrojů je prováděno v souladu s metrologickým řádem VÚBP-ZL.



Obrázek 60: Měřicí aparatura pro zjišťování dýchacích odporů a měření průniku vůči aerosolu NaCl a parafinového oleje [autor]

### Výsledky zkoušek

Tabulka 23: Určení dýchacích odporů (1)

Vzorek	Stav	Odpor (Pa)	
		při 30 l/min	při 95 l/min
150 GO-bio	AR	64	233
150 bez	AR	5	43
160 biochar	AR	183	586
160 bez	AR	0	44
200 GO	AR	29	135
200 bez	AR	5	42

Poznámka: Hodnoty 150, 160 a 200 v tabulce i následující tabulce udávají gramáž prášku (adsorbantu) na m<sup>2</sup> t.j. v přepočtu na plochu testovaného materiálu fólie (sendviče) o ploše 0,02 m<sup>2</sup>, 3,02 g, 3,20 g, 4,0 g.

Tabulka 24: Určení dýchacích odporů (2.)

Vzorek	Stav	Odpor (Pa)	
		při 30 l/min	při 95 l/min
150 GO-bio	AR	118	380
150 bez	AR	5	48
160 biochar	AR	166	542
160 bez	AR	5	45
200 GO	AR	82	222
200 bez	AR	6	43

Tabulka 25: Stanovení průniku aerosolu, a) Zkouška parafinovým olejem.

Vzorek	Stav	Průnik (%)
150 GO-bio	AR	51
150 bez	AR	95
160 biochar	AR	15
160 bez	AR	93
200 GO	AR	67
200 bez	AR	91

Průnik parafinového oleje po 3 minutách, průtok 95 l/min.

Tabulka 26: Stanovení průniku aerosolu, a) Zkouška chloridem sodným

Vzorek	Stav	Průnik (%)
150 GO-bio	AR	20,54
150 bez	AR	100
160 biochar	AR	14,84
160 bez	AR	100
200 GO	AR	23,86
200 bez	AR	100

Průnik NaCl po 3 minutách. Průtok 45 l/min.

Dýchací odpory vlákenného PP bez adsorbentu byly u všech vzorků konstantní. Největší odpor měl sorbent s biocharem, a to více než 500 Pa při 0,5 l/min. Průniky vlastním materiálem PP byly více než 90% u parafinového oleje a 100% u aerosolu NaCl. Nejnižší

průnik, a to pro obě zkoušky (a.b) 15%, byl při náplni biochar, a následuje GO-biochar (viz Tabulky 23-26).

### Dílčí literatura

- [1] Hubiao Huang, Yulong Ying, Xinsheng Peng: *Graphene oxide nanosheet: an emerging star material for novel separation membranes*, Journal of Material Chemistry A (2), 2014, pp. 13772-13782
- [2] Sirus Zinadini, Ali Akbar Zinatizadeh, Masoud Rahimi, Vahid Vatanpour, Hadis Zangeneh: *Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates*, Journal of Membrane Science 453, 2014, pp. 292-301
- [3] Hee-Ro Chae, Jaewoo Lee, Chung-Hak Lee, In-Chul Kim, Pyung-Kyu Park: *Graphene oxide-embedded thin-film composite reverse osmosis membráně with high flux, anti-biofouling, and chlorine resistance*, Journal of membrane science (483), 2015, pp. 128-135
- [4] Hanaa M. Hegab, Linda Zou: *Graphene oxide-assisted membranes: Fabrication and potential applications in desalination and water purification*, Journal of membrane science (484), 2015, pp. 95-106
- [5] Byung Min Yoo, Hye Jin Shin, Hee Wook Yoon, Ho Bum Park: *Graphene and Graphene Oxide and Their Uses in Barrier Polymers*, Journal of Applied Polymer Science, 131(1), 2013, pp. 39628-39650
- [6] Hanaa M.Hegab, Linda Zou: *Graphene oxide-assisted membranes: Fabrication and potential applications in desalination and water purification*, Journal of Membrane Science, (484), 2015, pp. 95-106
- [7] Seyyed Mahmood Fatemi, Zeynab Abbasi, Halimeh Rajabzadeh, Seyyed Ali Hashemizadeh, Amir Noori Deldar: *A review of recent advances in molecular simulation of graphene-derived membranes for gas separation*, Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics, 71 (194), 2017, DOI: 10.1140/epjd/e2017-70741-6.
- [8] Abozar Akbari, Philip Sheath, Samuel T. Martin, Dharaj B.Shinde, Mahdokht Shaibani, Parama Chakraborty Banerjee, Rachel Tkacz, Dibakar Bhattacharyya, Mainak Majumder: *Large-area graphene-based nanofiltration membranes by shear alignment of discotic nematic liquid crystals of graphene oxide*, Nature Communications 7 (10891), 2016
- [9] Jie Shen, Gongping Liu, Kang Huang, Zhenyu Chu, Wanqin Jin <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnano.5b07304> - cor1, Nanping Xu: *Subnanometer Two-Dimensional Graphene Oxide Channels for Ultrafast Gas Sieving*, ACS Nano, 10 (3), 2016, pp. 3398-3409

- [10] Yun Chul Woo, Leonard D. Tijing, Wang-Geun Shim, June-Seok Choi, Seung-Hyun Kim, Tao He, Enrico Drioli, Ho Kyong Shon: *Water desalination using graphene-enhanced electrospun nanofiber membrane via air gap membrane distillation*, Journal of Membrane Science, 520, 2016, pp. 99-110
- [11] Liang Huang, Miao Zhang, Chun Li, Gaoquan Shi: *Graphene-Based Membranes for Molecular Separation*, The Journal of physical chemistry 6 (14), 2015, pp. 2806–2815
- [12] Yi You, Veena Sahajwalla, Masamichi Yoshimura, Rakesh K. Joshi: *Graphene and graphene oxide for desalination*, Nanoscale 8, 2016, pp. 117-119
- [13] Saoirse Dervin, Dionysios D. Dionysiou, Suresh C. Pillai: *2D nanostructures for water purification: graphene and beyond*, Nanoscale (8), 2016, pp. 15115-15131
- [14] Arash Aghigh, Vahid Alizadeh, H.Y. Wong, Md. Shabiul Islam, Nowshad Amin, Mukter Zaman: *Recent advances in utilization of graphene for filtration and desalination of water: A review*, Desalination (365), 2015, pp. 386-397
- [15] Yi Han, Zhen Xu, Chao Gao: *Ultrathin Graphene Nanofiltration Membrane for Water Purification*, Advanced Functional Materials, 23 (29), 2013, pp. 3693-3700
- [16] Jenny Lawler: *Incorporation of Graphene-Related Carbon Nanosheets in Membrane Fabrication for Water Treatment: A Review*, Membranes 4 (6), 2016, ArticleNumber: 57
- [17] Shuping Jiao, Zhiping Xu: *Selective Gas Diffusion in Graphene Oxides Membranes: A Molecular Dynamics Simulations Study*, ACS Applied materials & interfaces (7), 2015, pp. 9052-9059
- [18] David Cohen-Tanugi, Jeffrey C. Grossman: *Water Desalination across Nanoporous Graphene*, Nano Letters, 12(7), 2012, pp. 3602-3608
- [19] Daeok Kim, DaeWoo Kim, Hyung-Kyu Lim: *Intercalation of Gas Molecules in Graphene Oxide Interlayer: The Role of Water*, The journal of Physical Chemistry C 118 (20), 2014, pp. 11142-11148
- [20] Chengzhen Sun, Boyao Wen, Bofeng Bai: *Application of nanoporous graphene membranes in natural gas processing: Molecular simulations of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>S and CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> separation*, Chemical Engineering Science 138, 2015, pp. 616-621
- [21] Hyo Won Kim, Hee Wook Yoon, Seon-Mi Yoon, Byung Min Yoo, Byung Min Yoo, Byung Kook Ahn, Young Hoon Cho, Hye Jin Shin, Hoichang Yang, Ungyu Paik, Soongeun Kwon, Jae-Young Choi, Ho Bum Park: *Selective Gas Transport Through Few-Layered Graphene and Graphene Oxide Membranes*, Science, 342 (6154), pp. 91-95



- [22] VARGHESE, Seba S., Sunil LONKAR, K. K. SINGH, Sundaram SWAMINATHAN a Ahmed ABDALA. *Recent advances in graphene based gas sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical [online]. 2015, 218, 160–183. ISSN 0925-4005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2015.04.062
- [23] YAN, Jun, Zhuangjun FAN, Tong WEI, Weizhong QIAN, Milin ZHANG a Fei WEI. *Fast and reversible surface redox reaction of graphene–MnO<sub>2</sub> composites as supercapacitor electrodes*. Carbon [online]. 2010, 48(13), 3825–3833. ISSN 0008-6223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2010.06.047
- [24] CHABOT, Victor, Drew HIGGINS, Aiping YU, Xingcheng XIAO, Zhongwei CHEN a Jiuju ZHANG. *A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment*. Energy & Environmental Science [online]. 2014, 7(5), 1564–1596. ISSN 1754-5706. Dostupné z: doi:10.1039/C3EE43385D
- [25] WANG, Pengpeng, Ding WANG, Minglu ZHANG, Yuankun ZHU, Ying XU, Xiaozhuo MA a Xianying WANG. *ZnO nanosheets/graphene oxide nanocomposites for highly effective acetone vapor detection*. Sensors and Actuators B: Chemical [online]. 2016, 230, 477–484. ISSN 0925-4005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2016.02.056
- [26] HAZRA, Surajit Kumar a Sukumar BASU. *Graphene-Oxide Nano Composites for Chemical Sensor Applications*. C [online]. 2016, 2(2), 12. Dostupné z: doi:10.3390/c2020012
- [27] BANNOV, Alexander G., Jan PRÁŠEK, Ondřej JAŠEK a Lenka ZAJÍČKOVÁ. *Investigation of Pristine Graphite Oxide as Room-Temperature Chemiresistive Ammonia Gas Sensing Material*. Sensors [online]. 2017, 17(2), 320. Dostupné z: doi:10.3390/s17020320
- [28] LU, Ganhua, Leonidas E. OCOLA a Junhong CHEN. *Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors*. Nanotechnology [online]. 2009, 20(44), 445502. ISSN 0957-4484. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/20/44/445502
- [29] LIPATOV, Alexey, Alexey VAREZHNIKOV, Peter WILSON, Victor SYSOEV, Andrei KOLMAKOV a Alexander SINITSKII. *Highly selective gas sensor arrays based on thermally reduced graphene oxide*. Nanoscale [online]. 2013, 5(12), 5426–5434. ISSN 2040-3372. Dostupné z: doi:10.1039/C3NR00747B
- [30] HU, Nantao, Yanyan WANG, Jing CHAI, Rungang GAO, Zhi YANG, Eric Siu-Wai KONG a Yafei ZHANG. *Gas sensor based on p-phenylenediamine reduced graphene oxide*. Sensors and Actuators B: Chemical [online]. 2012, 163(1), 107–114. ISSN 0925-4005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2012.01.016

- [31] DUA, Vineet, Sumedh P. SURWADE, Srikanth AMMU, Srikanth Rao AGNIHOTRA, Sujit JAIN, Kyle E. ROBERTS, Sungjin PARK, Rodney S. RUOFF a Sanjeev K. MANOHAR. All-Organic Vapor Sensor Using Inkjet-Printed *Reduced Graphene Oxide*. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2010, 49(12), 2154–2157. ISSN 1521-3773. Dostupné z: doi:10.1002/anie.200905089

## 6.7 Příprava kompozitních polymerních sloučenin

Polymerní nanokompozity na grafenové bázi lze připravit nekovalentní disperzní metodou, a to mícháním v roztoku, tavenině, či v některých případech dle typu polymerní matrice lze připravit i kompozity s kovalentní vazbou mezi polymerní maticí a plnidlem [1], což bývá zpravidla GO. U nekovalentních kompozitů zajišťují interakce mezi plnidlem na bázi grafenu a polymerní maticí [2]:

- Van der Waalovy síly;
- hydrofobní – hydrofilní interakce;
- $\pi$ - $\pi$  interakce;
- vodíkové vazby;
- coulombické síly mezi polymerem a plnidlem.

Fáze mezi polymerními maticemi a plnidlem mohou být separovány, interkalovány či vzájemně exfoliovány. Toto vše, typ polymeru a typ a množství grafenové matrice (plnidla), ovlivní [3] následující vlastnosti kompozitu, a to:

- mechanické vlastnosti;
- tepelnou stabilitu;
- tepelnou vodivost;
- elektrickou vodivost;
- bariérové schopnosti [4];
- odolnost plynu;
- rozměrovou stabilitu.

Využití těchto modifikovaných vlastností oproti mateřskému polymeru lze využít v řadě aplikací [2], jako:

- senzory plynů, těkavých organických látek, vlhkosti;
- plynové bariéry(membrány) [4];
- fotovoltaitické aplikace, sluneční články;
- retardéry hoření [5];
- implantáty;
- segment v zařízeních kde se žádoucí změna mechanických vlastností (napr. meze pružnosti).

Jako kompozit do polymeru byly v našem případě použity uhlíkaté sloučeniny jako grafen oxid (GO), biochar, redukovaný grafen oxid (rGO), fulleren (C<sub>60</sub>), multiuhlíkaté trubičky MWCNT. Kompozity byly připraveny klasickým způsobem přípravy, tj. polymerace „in situ“, kdy byl před vlastní polymerací zajištěn přímý kontakt monomeru s kompozitem. Další dílčí experimenty, popsané v tomto příspěvku, lze nazvat jako povrchové nanosení C-nanomateriálů na povrch polydimethylsiloxanu. Byl aplikován přímý kontakt GO a rGO ve formě fólie a prášku, biocharu na elastomer, s následnou polymerací při teplotě 80 - 90 °C. Ve spolupráci s TU Liberec byl zaveden GO a biochar do polygomeru vinylbutarálu, který byl následně zvlákněn pomocí technologie elektrosponing.

## Experimentální část

### a) specifické chemikálie a přístroje

- silikonový elastomer sylgard 184;
- Polydimethylsiloxan dowloring comporation, Michigan, USA Downcoring Comporation MICHIGAN (PDMS);
- Polyvinylbutyrál (PVB), Sigma - Aldrich;

### b) specifické použité přístroje

- Trhací zařízení FPZ 10/1;
- Měření proudu (odporu) KEITHLEY 6517 ELECTROMETER/HIGH RESISTANCE SYST.

## Postup přípravy:

a) Do kádinky 50 ml se vloží sylgard184 a přidá se kompozitní materiál. Vzájemné váhové poměry kompozitu udává Tabulka 27. Směs se intenzivně míchá střídavě se sonikací při 40 °C po dobu 30 minut. Následně se po kapkách přidá tužidlo (10 hm. % k navážce sylgardu 184) a tato směs se dále intenzivně míchá 2–3 minut. Poté se rozlije např. na sklíčka v Petriho misce na pečicí papír, do skleněných zkumavek, na nanotextílie z PCI apod. (viz Obrázek 60), které se následně vloží do sušárny na 80 - 90 °C po dobu 2 - 3 hodin na zpolymerování.

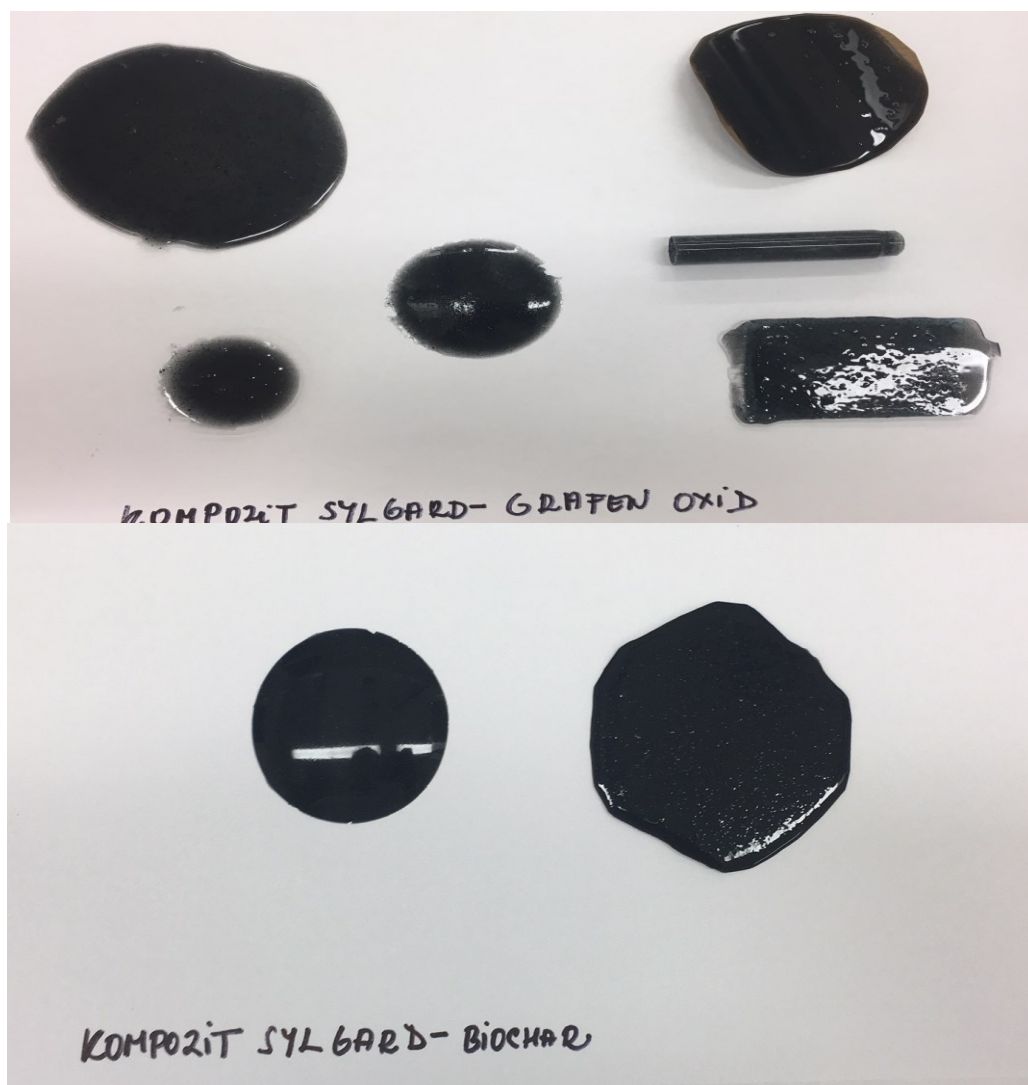
b) Připravená směs sylgardu 184 s tužidlem se vyleje na biochar prášek, fólii, GO, fólii rGO (vysušená suspenze rGO v Pr-OH). Následně se směs vloží do sušárny na 80 - 90 °C po dobu 2 - 3 hodin ke zpolymerování. Ke kvalitě povlaku na PDMS lze mít řadu výhrad. Fólie praskaly při ohybu PDMS, prášek se uvolňoval z povrchu polymeru, pouze rGO dlouhodobě sonikován s PrOH, následně opatrně vysušen do folie a přelit PDMS a dále ponechán vytuhnout na 80 - 90 °C. Tento povlak si zachoval celistvost na PDMS a byl dále testován.

c) Elektrosponováním (30kV napětí zvláknovací, -10kV napětí sběrné, 27 % suspenze GO a biocharu) byla pro naše využití připravena na pracovišti TU Liberec nanovlákná (nanotextílie) polyvinylbutarálu s obsahem GO a biocharu ve vláknech.

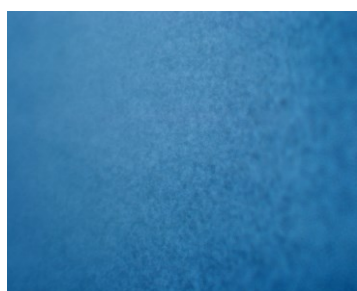
Tabulka 27: Typ kompozitu a jeho obsah v PDMS

Kompozit	Obsah kompozitního materiálu v hm. %	Poznámka * k morfologii
BIOCHAR(a)	1,1	Produkt ideálně homogenní, viz Obrázek 61
BIOCHAR(b)	3,1	-//-
BIOCHAR(c)	5,0	-//-
BIOCHAR (d)	18,00	-//-
GRAFEN OXID [I]	2,3	V produktu lze identifikovat tmavé částice, viz Obrázek 62
GRAFEN OXID [II]	4,5	-//-
GRAFEN OXID [III]	9,4	Produkt homogenní
Fulleren C <sub>60</sub>	1,8	V produktu viditelné částice, viz Obrázek 62
MWCNT	0,4	Ideálně homogenní částečně patrné vlákno, viz Obrázek 64
rGO	3,0	V produktu lze identifikovat tmavé částice
-	0,0	slepý pokus (viz Obrázek 65)

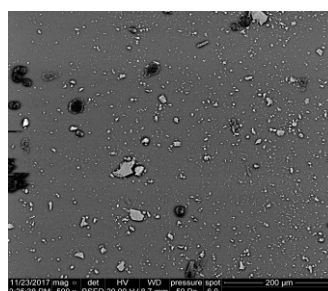
\* Ideální homogenní materiál se získal, když kompozitem byl biochar a MWCNT (určité vlasečnice jsou přesto patrné). U ostatních kompozitů jsou pod mikroskopy k rozpoznání částičky kompozitu.



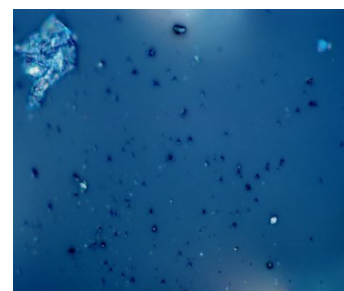
Obrázek 61: Různé tvarové varianty připravených kompozitu [autor]



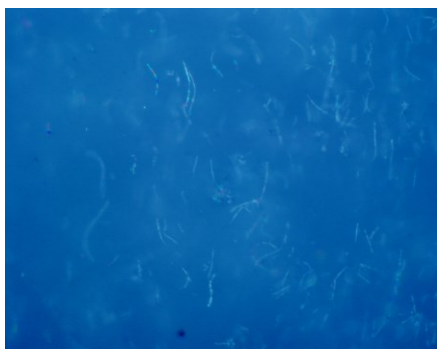
Obrázek 62: Kompozit-Biochar (3,1)%



Obrázek 63: PDMS-GO (500x) 2,3%



Obrázek 64: Kompozit fulleren ( $C_{60}$ )



Obrázek 65: Kompozit MWCNT



Obrázek 66: PDMS

### Dílčí výsledky a diskuze

U dvou typu kompozitů, a to PDMS/Biochar a PDMS/GO, byla při tepelném rozkladu sledována závislost teplotních a hmotnostních parametrů na obsahu plnidla. Vyšší obsah biocharu (a - c) způsobil zvýšení hmotnostního úbytku, nárůst teploty počátku a konce rozkladu kompozitu. Toto výstižně vyjadřuje graf na Obrázku 66, a to i v porovnání s křivkami rozkladu samotného PDMS. Při skokovém nárůstu obsahu biocharu na 18 % kompozitu se zvýšil hmotnostní úbytek při rozkladu, došlo k posunu hodnoty teploty koncem rozkladu, a to o 150 °C oproti samotnému PDMS a o 105 °C oproti kompozitu s obsahem biocharu 1,1 % (viz. Obrázky 67 a 74). Tepelné rozklady kompozitu s biocharem měly exotermní průběh. U komponentu PDMS/Biochar (a - c) byly tři teplotní intervaly s maximálními váhovými úbytky, a to 370 - 390 °C, 470 - 480 °C, 590 - 630 °C, kompozit (d) s 18 % biocharu má maximální váhový úbytek při 470 °C (52 %) a při teplotě 707 °C (14 %).

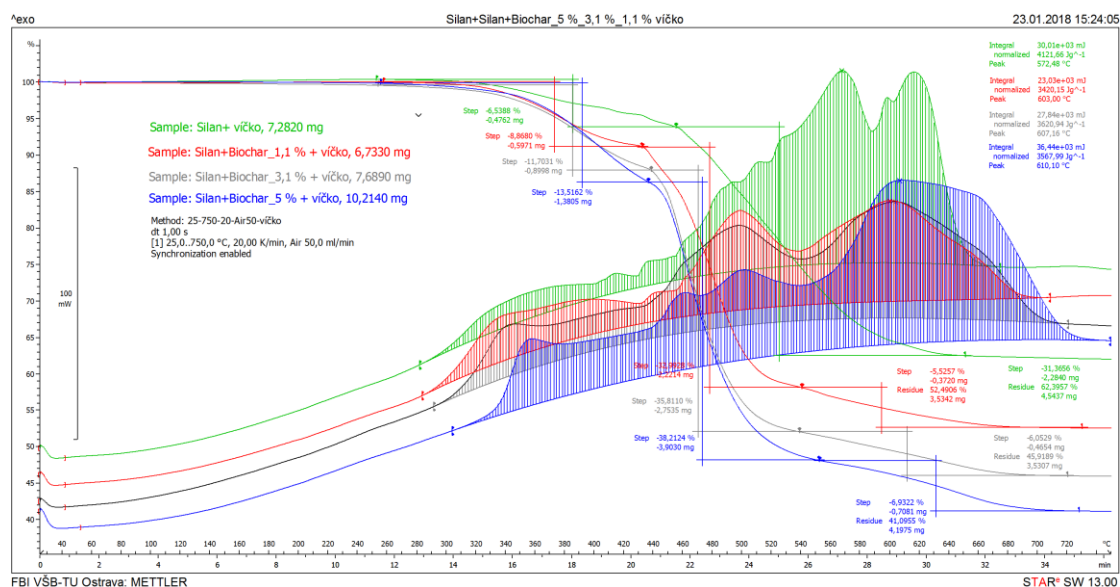
U samotného PDMS je maximální úbytek hmotnosti 31% v teplotním intervalu 440 - 650 °C.

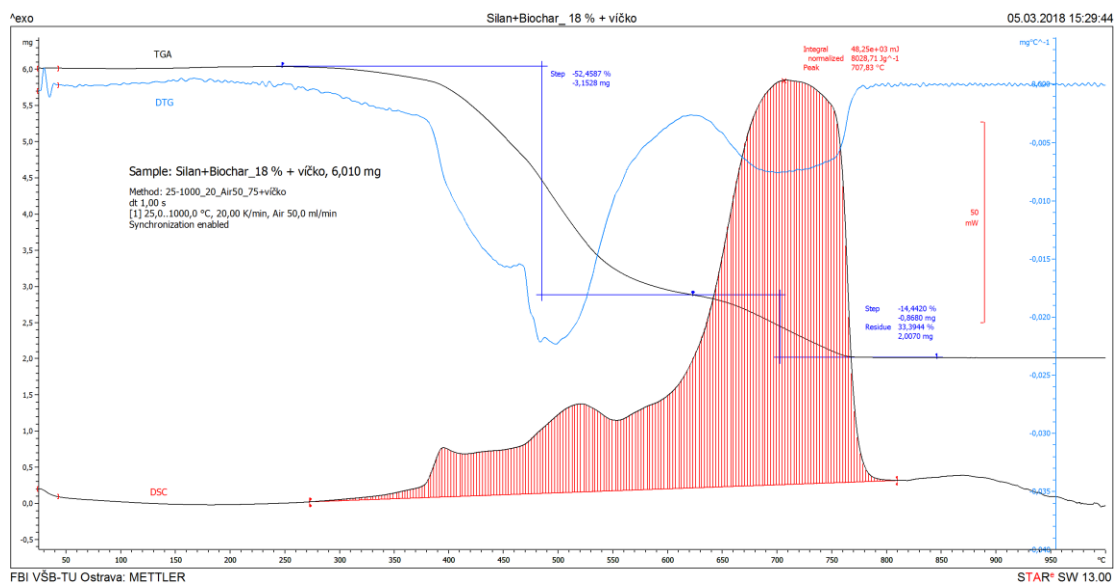
Výsledky teplotních rozkladů kompozitu s GO byly pravděpodobně ovlivněny nehomogenitou kompozitu a vlivem koncentračního zastoupení GO (viz Obrázky 65 - 72). Graf rozkladu (Obrázek 67) kompozitu s obsahem 4,5 % GO má samostatně identifikovatelné exoeфекty s maximy při 40,8 °C, 574 °C a 678 °C a hmotnostní úbytek celkového rozkladu je o 18 hm. % vyšší než u kompozitu s dvojnásobným obsahem GO, kde je v grafu identifikován pík při 612 °C (viz Obrázek 68). Snížením obsahu kyslíku u rGO byl mírně ovlivněn tepelný průběh rozkladu v porovnání s kompozitem původního GO s obdobným obsahem 2,3 % (viz Obrázek 70). Tepelné zabarvení exotermického rozkladu je obdobné (viz Tabulka 25).

Porovnáním grafu rozkladu kompozitu s C<sub>60</sub> a MWCNT (Obrázky 71 a 72) zjistíme, že počátek rozkladu, váhový úbytek a zabarvení exotermické reakce jsou obdobné. Markantnější rozdíl je v ukončení rozkladu, který je kompozitu s fulerenem vyšší o 100 °C.

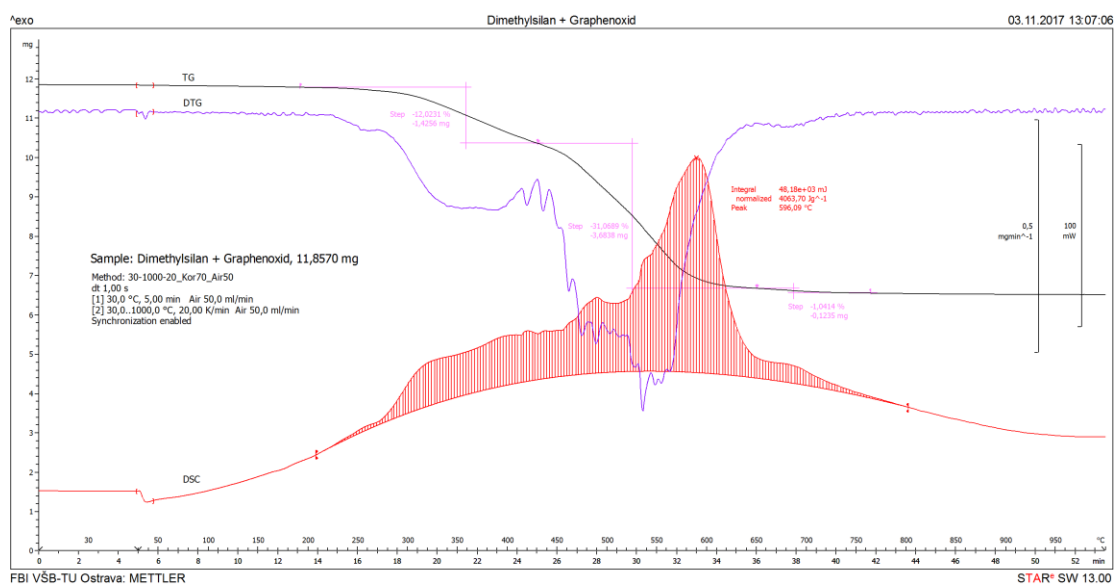
Tabulka 28: Termická analýza kompozitu PDMS

Kompozit	Obsah kompozitu (hm%)	$\Sigma \Delta H$ (kJ/kg)	Hmotnostní úbytek (hm %)	Počátek rozkladu (°C)	Konec rozkladu (°C)
BIOCHAR(a)*	1,1	-3420	47,5	280	705
BIOCHAR (b)*	3,1	-3620	54,1	290	720
BIOCHAR(c) *	5,0	-3568	58,9	305	740
BIOCHAR(d) *	18,00	-6074	66,6	230	
GO (i)	2,3	-4063	45	210	800
GO (ii)	4,5	-9716	49	100	750
GO (iii)	9,4	-6074	39	230	740
rGO	3,0	-3978	41	250	740
C <sub>60</sub>	1,8	-3818	44	260	750
MWCNT	0,4	-3599	44	250	650
PDMS	-	-3487	50	250	650
PDMS*	-	-4121	37,6	280	650



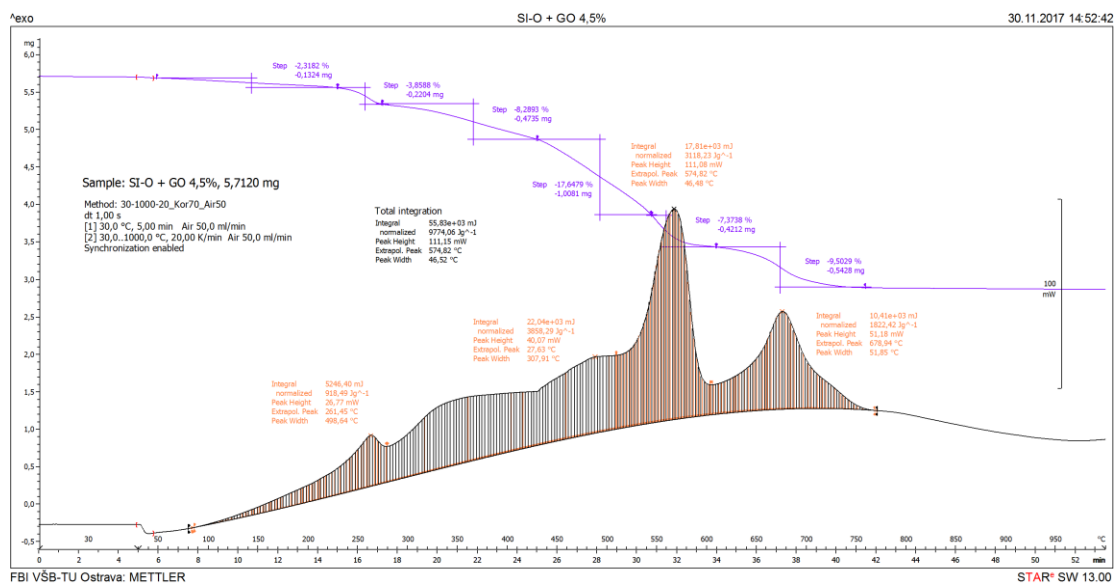


Obrázek 68: PDMS - Biochar (d,18%)

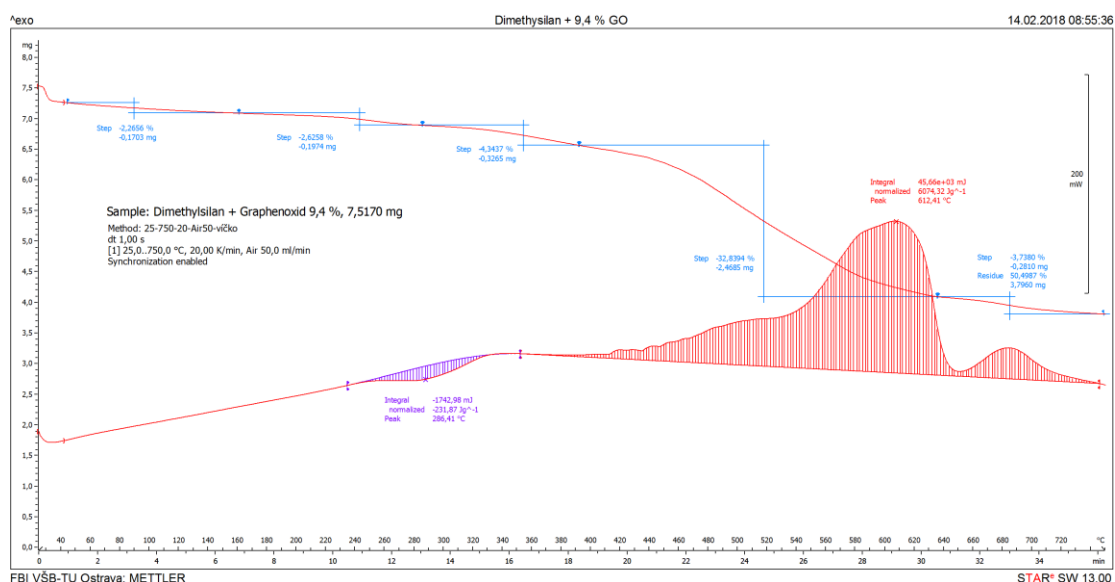


Obrázek 69: PDMS - Grafen oxid (i)

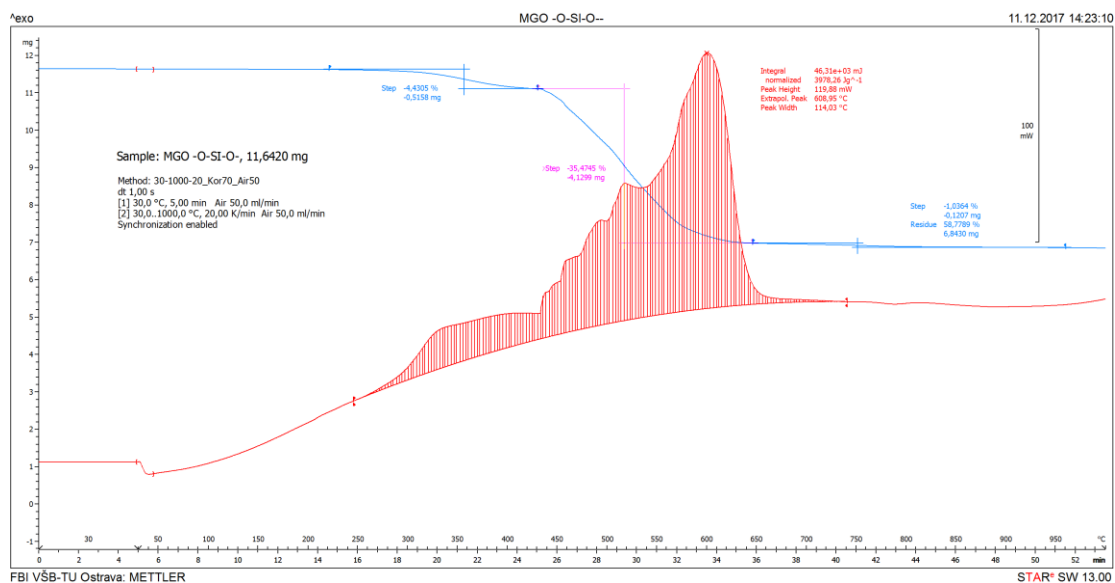




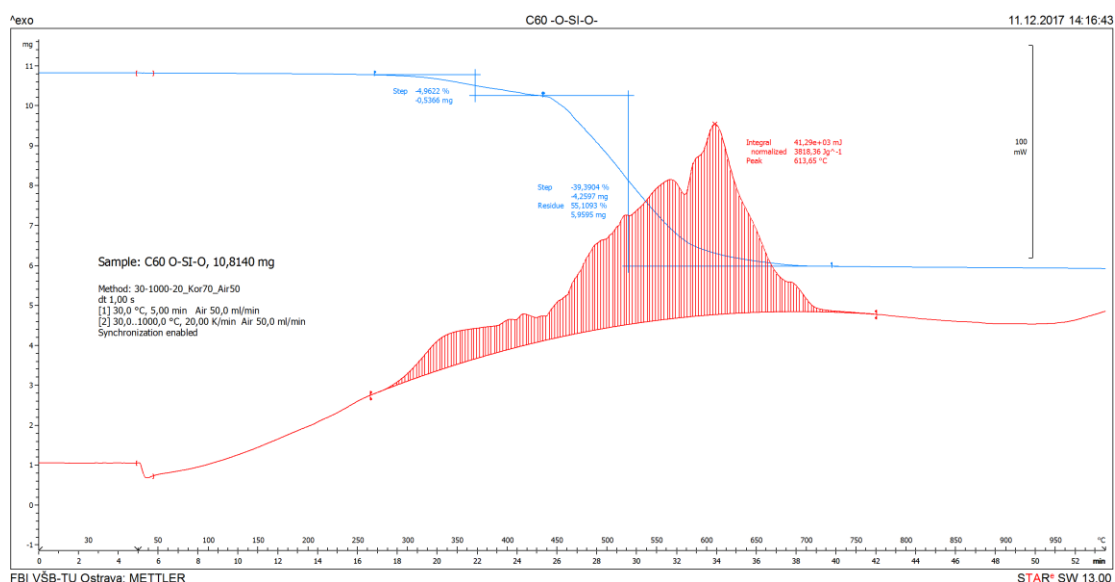
Obrázek 70: PDMS - Grafen oxid (ii)



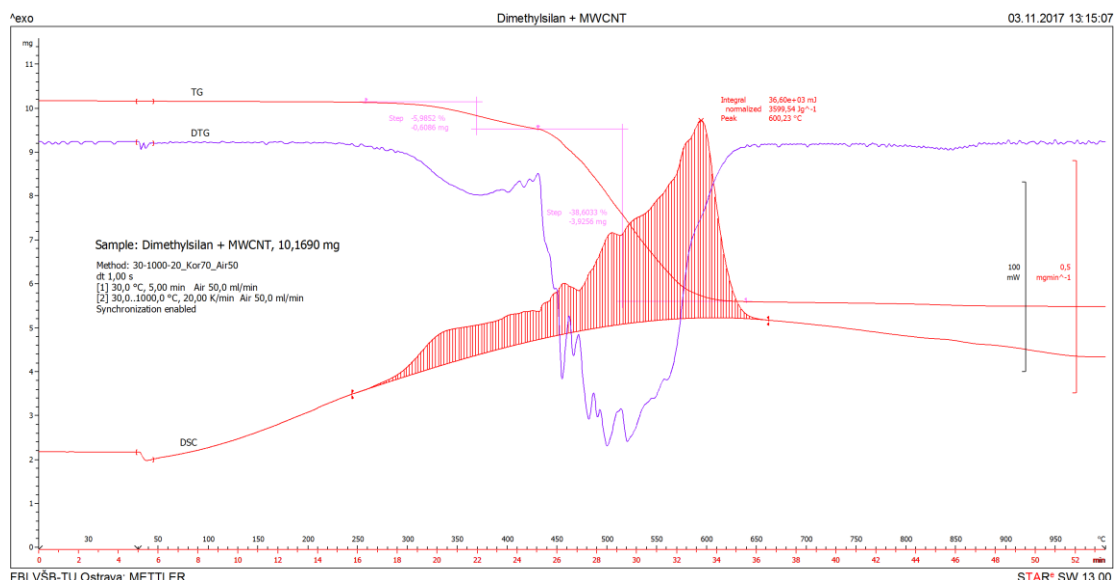
Obrázek 71: PDMS - GO(iii)



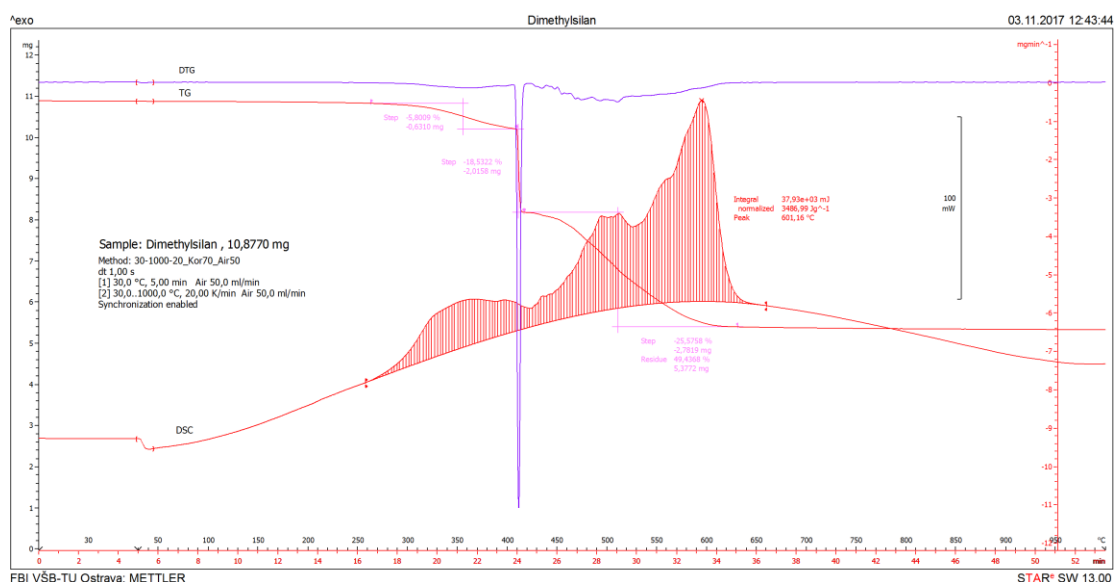
Obrázek 72: PDMS – rGO



Obrázek 73: PDMS - Fuleren C<sub>60</sub>



Obrázek 74: PDMS – MWCNT



Obrázek 75: PDMS

V dalším výzkumu jsme se zaměřili na kompozity s biocharem, a to v oblasti elektrické vodivosti a mechanických vlastností, a to v závislosti na obsahu biocharu v testovaných vzorcích kompozitu.

V literatuře [9, 10] se uvádí, že adheze mezi biocharem a polymerem způsobuje zvětšení hodnoty meze pevnosti v tahu, inhibuje přenos tepla a hmoty u polymeru a drasticky redukuje produkci kouře. Uvádí se možné využití jako retardanty hoření [11] polymeru obdobně jako v případě, kdy je kompozitem GO [5].

Elektrická vodivost byla popsána [10] u kompozitu biochar-polyvinyl alkohol (2 - 10 hm. % biocharu), s obdobným výsledkem jako v případě, že jsou kompozitem

uhlíkaté nanotrubičky [13]. My jsme námi připravený kompozit PDMS-MWCNT použili na porovnání v testech elektrické vodivosti a při mechanických zkouškách.

### **Měření vodivosti (odporu) kompozitů**

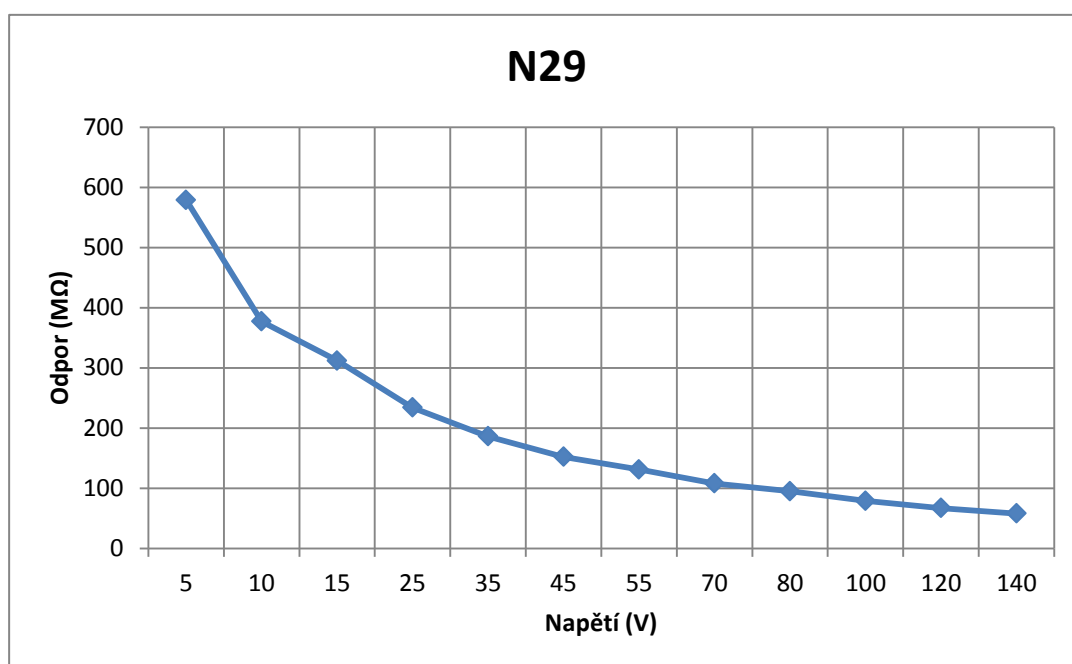
Naše měření u kompozitu PDMS–biochar (1%, 5%, 18%) prokázalo, že odpor kompozitu roste se zvyšujícím se obsahem biocharu a je závislý na vloženém napětí, kdy rovněž odpor roste se zvyšujícím se napětím (viz Tabulka 29, Obrázky 76–79). Opačná situace je u kompozitu s MWCNT, kdy roste vodivost a odpor klesá se zvyšujícím se napětím (viz Tabulka 29, Obrázek 75).

Porovnáme-li náš výsledek s publikovanými [10] údaji u kompozitu jiného typu polymeru polyvynylalkoholu, a rovněž s biocharem tak jejich měření uvádí, že v kompozitu zvyšující se obsah biocharu (2 - 10 %) se snižuje odpor – zvyšuje vodivost kompozitu. Na Obrázku 80 je uvedena závislost odporu u produktu, kde je rGO nanesen na povrch PDMS (vid' exp. část 2b). Odpor je více než o řád nižší, ale od hodnoty vloženého napětí 0,5 V má konstantní hodnotu, což je velmi vhodná situace pro povrch senzoru ke sledování plynu, či těkavých pár. V Tabulce 29 a na Obrázku 81 je uvedena závislost odporu čistého PDMS bez kompozitu na vloženém napětí. Změřený odpor do 100 V je nižší než u kompozitu s biocharem. Nad tímto napětím odpor prudce roste do  $G\Omega$ .

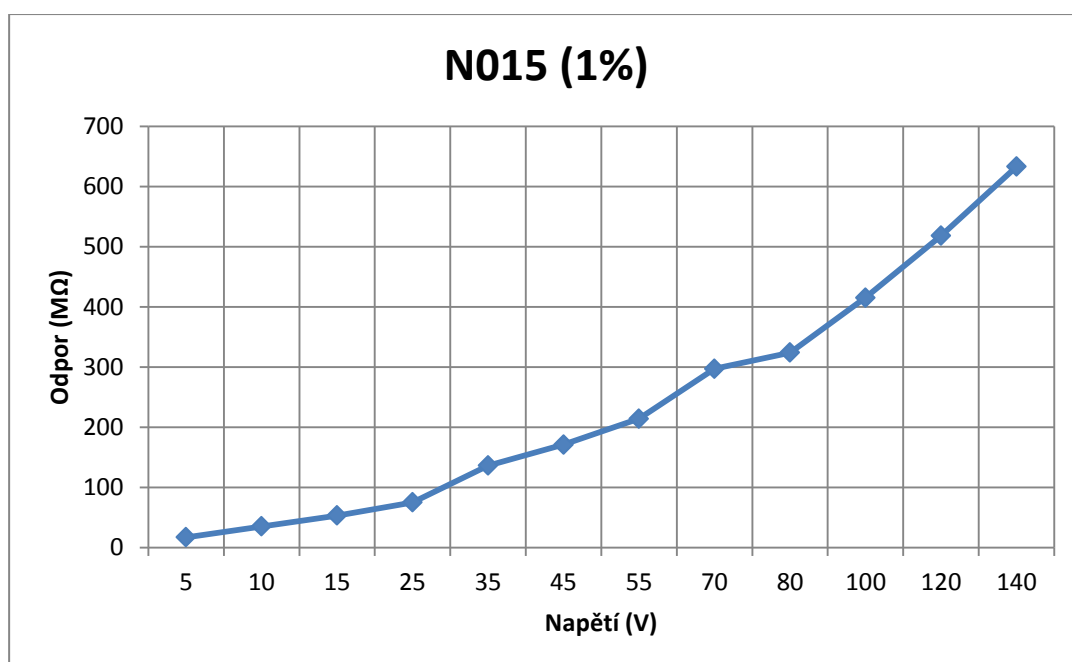
Tabulka 29: Měření odporu u testovaných kompozitu

N29		N015 (1%)		N020 (5%)		N023A (18%)		N023B (18%)		N017		N033	
Napětí (V)	Odpor (MΩ)	Napětí (V)	Odpor (MΩ)	Napětí (V)	Odpor (MΩ)	Napětí (V)	Odpor (MΩ)	Napětí (V)	Odpor (MΩ)	Napětí (V)	Odpor (KΩ)	Napětí (V)	Odpor (MΩ)
5	579	5	17	5	23	5	27	5	32	0,05	1,14	5	4,89
10	377	10	35	10	46	10	54	10	68	0,1	1,00	10	10,69
15	312	15	53	15	72	15	79	15	98	0,2	1,28	15	17,34
25	234	25	75	25	122	25	134	25	167	0,4	1,22	25	31,87
35	186	35	136	35	175	35	205	35	248	0,6	1,14	35	48,54
45	152	45	171	45	231	45	258	45	317	0,8	1,14	45	70,37
55	131	55	214	55	275	55	320	55	366	1	1,14	55	95,5
70	108	70	297	70	343	70	402	70	498	1,2	1,1	70	158,15
80	95	80	324	80	411	80	474	80	525			80	216,89
100	79	100	415	100	515	100	580	100	697			100	418,96
120	67	120	518	120	642	120	742	120	790			120	1500,00
140	58	140	633	140	731	140	857	140	917			140	2760,00

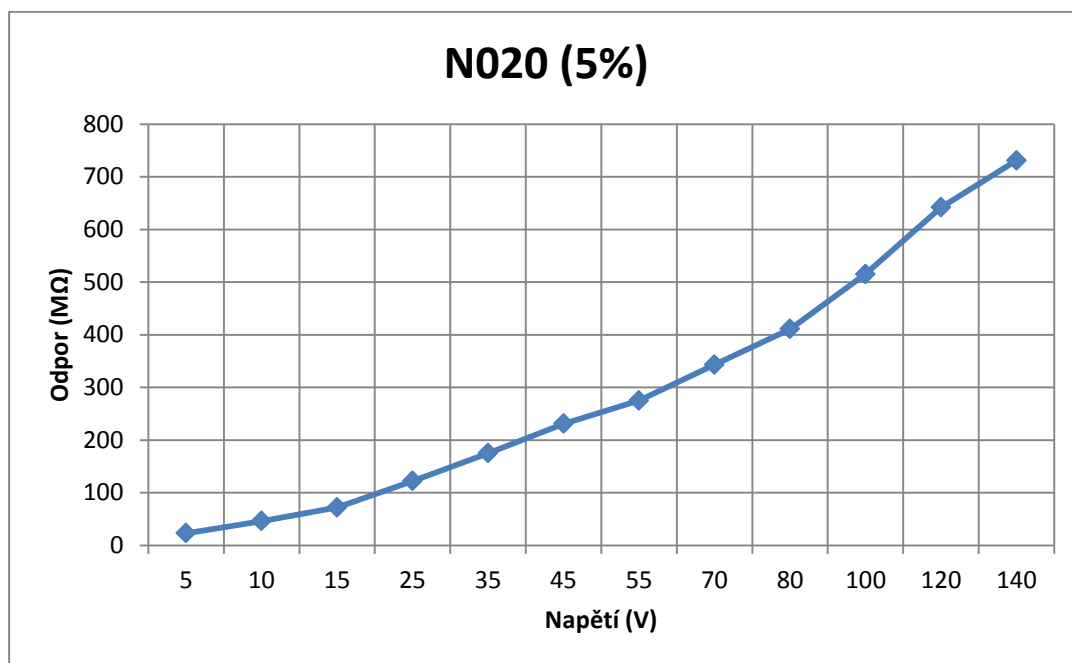
N29 - Kompozit PDMS - MWCNT (0,4), N015 - Kompozit PDMS - Biochar (1%), N020 - Kompozit PDMS - Biochar (5%), N023A - Kompozit PDMS - Biochar, průřez vzorku 12mm<sup>2</sup> (18%), N023B - Kompozit PDMS - Biochar, průřez vzorku 45mm<sup>2</sup> (18%), N017 – rGo nanosen na PDMS, N033 - PDMS



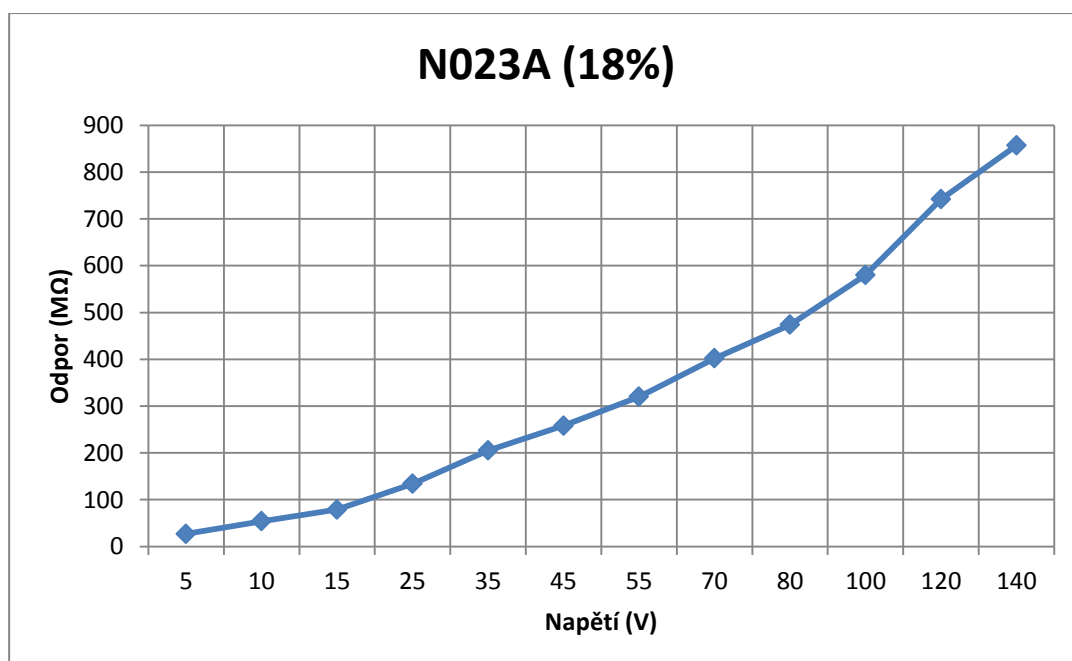
Obrázek 76: Závislost odporu kompozitu s MWCNT (0,4%) na vloženém napětí

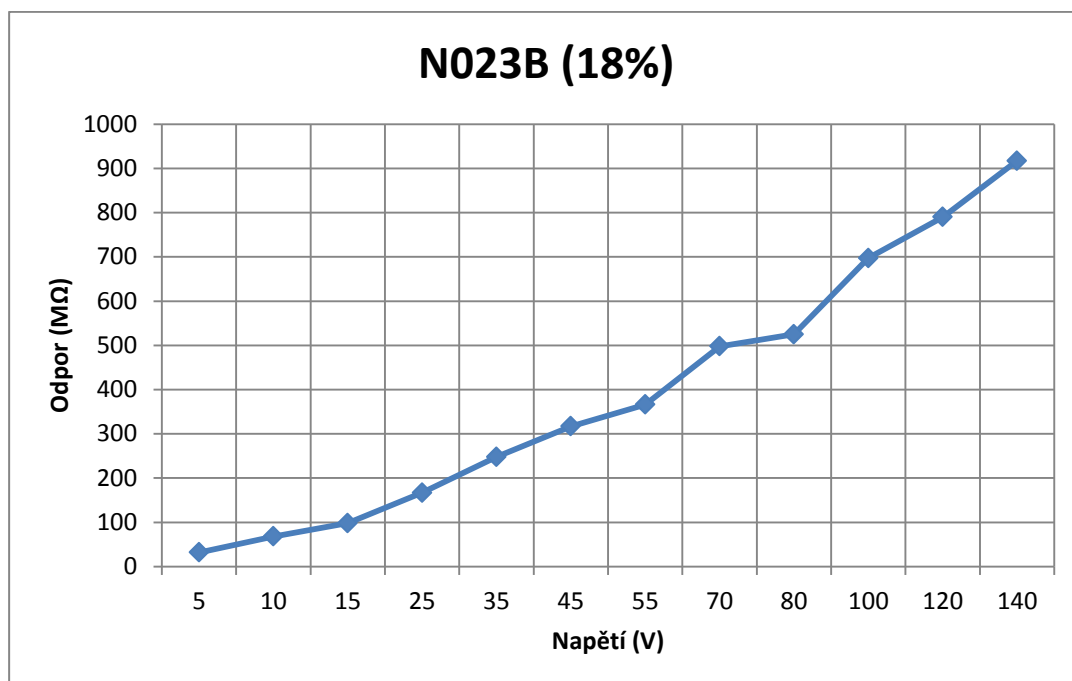


Obrázek 77: Závislost odporu kompozitu s biocharem (1%) na vloženém napětí

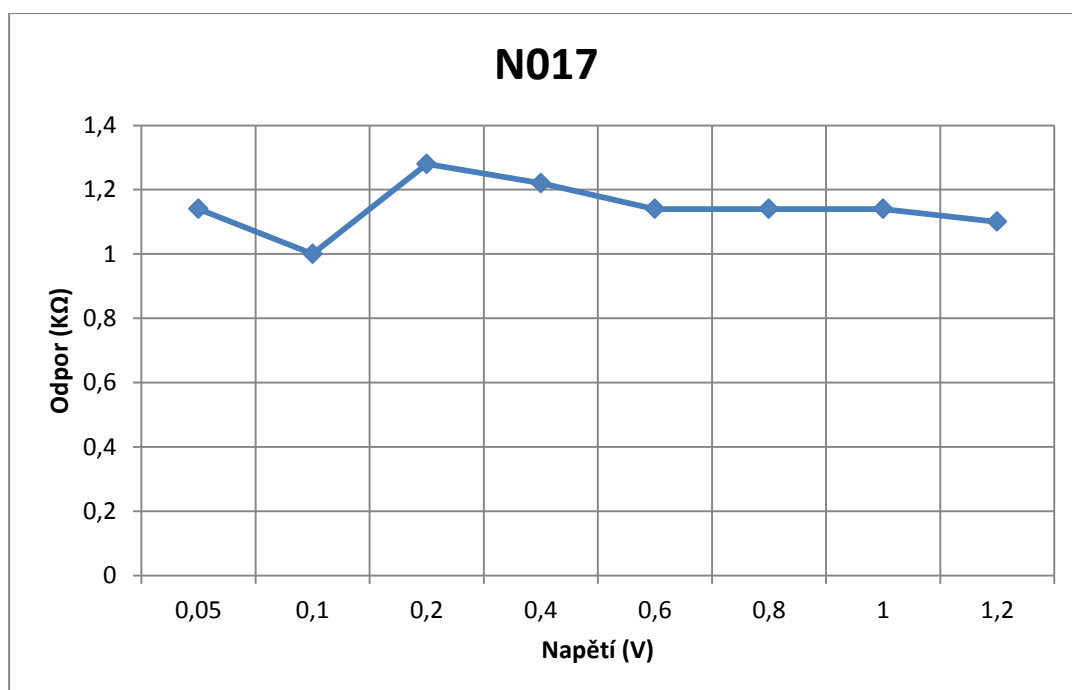


Obrázek 78: Závislost odporu kompozitu s biocharem (9%) na vloženém napětí

Obrázek 79 Závislost odporu kompozitu s biocharem, průřez vzorku 12mm<sup>2</sup> (18%), na vloženém napětí

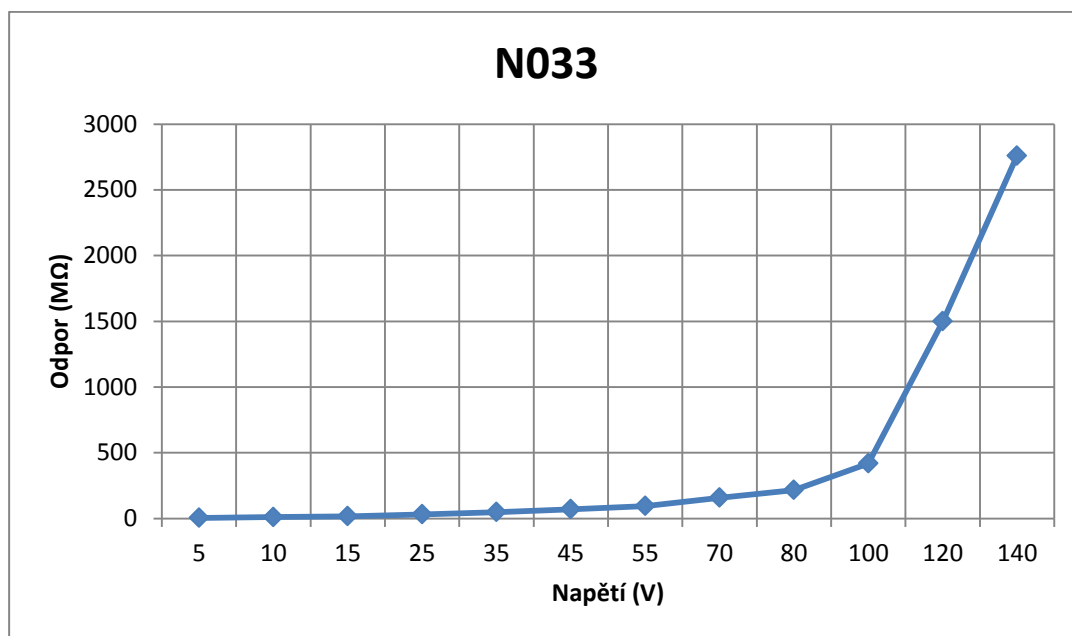


Obrázek 80: Závislost odporu kompozitu s biocharem, průřez vzorku  $45\text{mm}^2$  (18%) na vloženém napětí

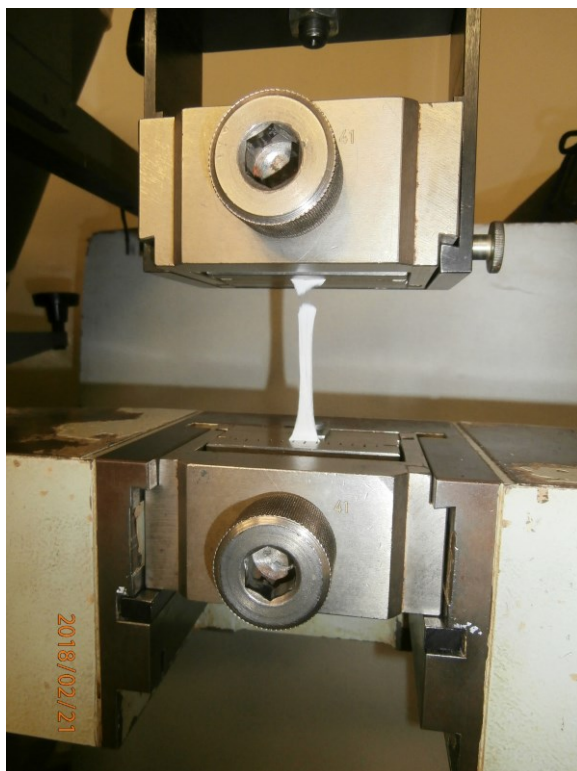


Obrázek 81: Závislost odporu kompozitu s rGO nanesen na PDMS na vloženém napětí





Obrázek 82: Závislost odporu na čistém PDMS

**Měření mechanických vlastností kompozitů, modul pružnosti**

Obrázek 83: Trhací zkoušky kompozitu PDMS - biochar (5%) a nanvlákem PVB [autor]

Vzorky kompozitu PDMS a vzorky nanotextilií PVB bez kompozitu a s kompozitem biochar a GO byly podrobeny stacionárním trhacím zkouškám v tahu (Obrázek 83).

Výsledkem těchto zkoušek bylo změření síly pretržení, deformace ( $\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$ ), spočítáno

napětí v tahu ( $\sigma = \frac{F}{A}$ ), a následně modul pružnosti v tahu (Younguv modul,  $E = \frac{\sigma}{\epsilon}$ ) viz

Tabulky 30 a 31. V. Hodnoty modulu pružnosti jsou uvedeny pod tabulkou a statisticky průkazná je hodnota modulu u kompozitu s 18% biocharu. U kompozitu nanotextilií PVB lze konstatovat, že nejnižší modul pružnosti byl změřen u PVB-GO a je nižší než u biocharu a u samotné nanotextilie PVB, u které modul má hodnotu  $4,877 \pm 0,4$  MPa. Jako bonus jsou uvedeny v této kapitole i SEM snímky nanovláken s PVB a jejich modifikace s rodinou grafenu (Obrázek 84 a-d).

Tabulka 30: Měření mechanických vlastností kompozitu PDMS - s Biocharem a s MWCNT

Č. vzorku	Popis	Rozměr vzorku - šířka x délka x tl. (mm)			Plocha průřezu (mm <sup>2</sup> )	Délka (mm)			Síla přetržení (N)	Deformace $\epsilon$	Napětí (MPa) $\sigma$	Modul pružnosti (MPa) E
		šířka	délka	tloušťka		l <sub>0</sub>	l	Δl				
N014	100% PDMS	10	12	0,6	6	12	26	14	2,8	1,17	0,47	0,4
	100% PDMS	10	22	0,6	6	22	50	28	1,6	1,27	0,27	0,21
N015	PDMS - BIOCHAR (1% a)	10	32	0,6	6	32	62	30	10	0,94	1,67	1,78
	PDMS - BIOCHAR (1% a)	10	33	0,6	6	33	49	16	6	0,48	1	2,06
N016	PDMS - BIOCHAR (5% c)	10	41	0,6	6	41	56	15	16	0,37	2,67	7,29
	PDMS - BIOCHAR (5% c)	10	43	0,6	6	43	80	37	22	0,86	3,67	4,26
N023A	PDMS- BIOCHAR (18% d)	15	60	0,8	12	40	63,3	23	8	0,58	0,67	1,14
	PDMS- BIOCHAR (18% d)	15	60	0,8	12	40	62,1	22	8	0,55	0,67	1,21
N023B	PDMS- BIOCHAR (18% d)	3	60	3,6	10,8	40	52,3	12	1,6	0,31	0,15	0,48
	PDMS- BIOCHAR (18% d)	3	60	3,6	10,8	40	70,8	31	8	0,77	0,74	0,96
	PDMS- BIOCHAR (18% d)	15	60	3	45	40	74,6	35	44	0,87	0,98	1,13
N029	PDMS - MWCNT	15	40	0,32	4,8	40	75,6	36	26,4	0,90	5,5	6,18

**Vysvětlivky k Tabulce 30:**

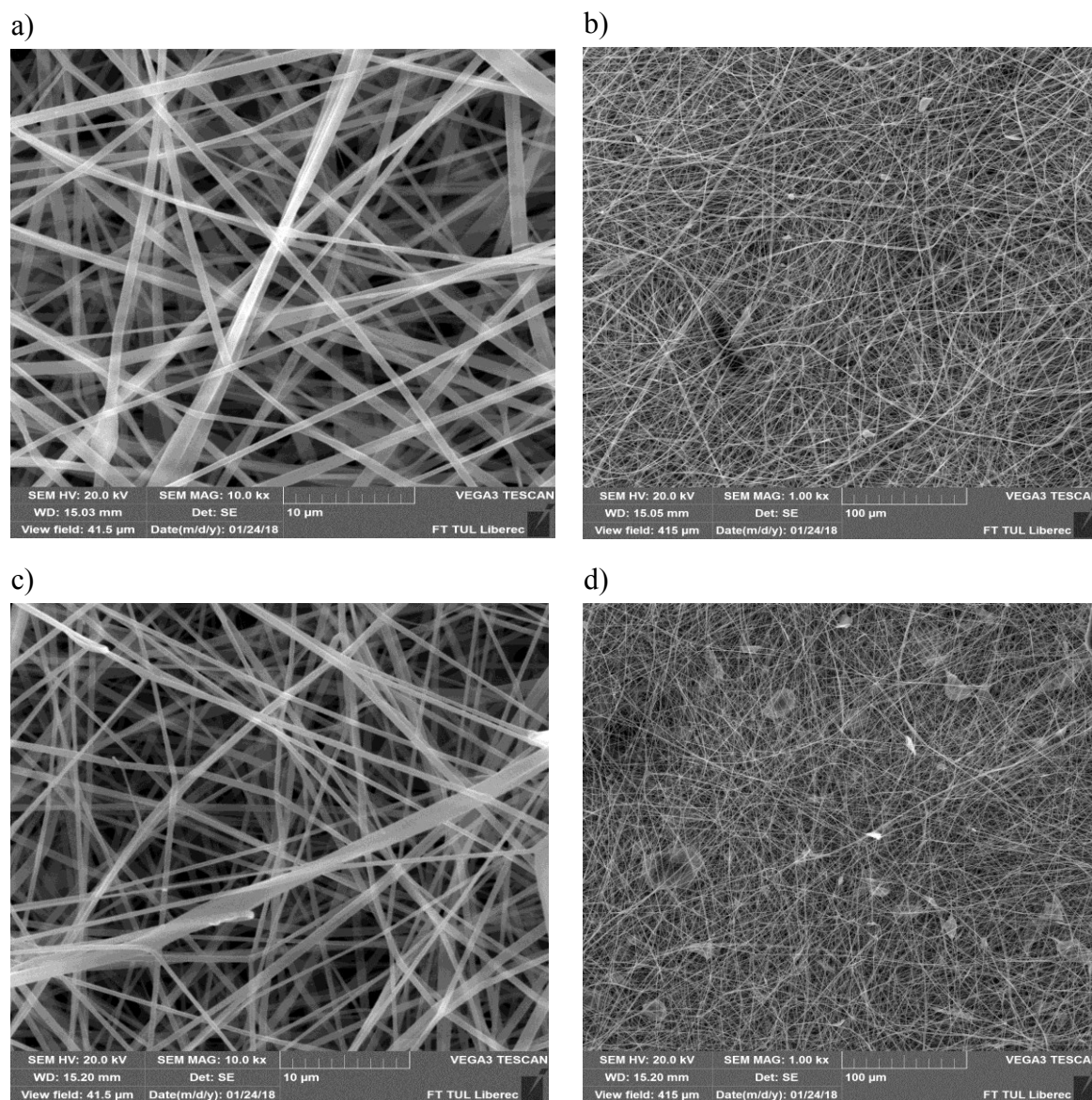
$E = \text{PDMS } 0,305 \text{ MPa}$

$E = \text{PDMS} - \text{MWCNT} = 6,18 \text{ MPa}$

$E = \text{PDMS} - 1 \% \text{ BIOCHAR} = 1,92 \text{ MPa}$

$E = \text{PDMS} - 5 \% \text{ BIOCHAR} = 5,77 \text{ MPa}$

$E = \text{PDMS} - 18 \% \text{ BIOCHAR} = 1,11 \pm 0,12 \text{ MPa}$  – směrodatná odchylka (hodnota 0,48 vyloučena Q test, Deanuv - dixonuv test)



Obrázek 84: a) Nanovlákná PVB s biocharem, b) Nanovlákná PVB s biocharem, c) Nanovlákná PVB s GO, d) Nanovlákná PVB s GO

Tabulka 31: Měření mechanických vlastností nanovláken PVB, bez a s kompozitem biochar a GO

Č. vzorku	Popis	Rozměr vzorku - šířka x délka x tl. (mm)			Plocha průřezu (mm <sup>2</sup> )	Délka v (mm)			Síla přetržení (N)	Deformace	Napětí (Mpa)	Modul pružnosti (Mpa)
		šířka	Délka	tloušťka		l <sub>0</sub>	l	Δ l				
N 022A	Nanovlákn PVB	15	40	0,1	1,5	40	63,4	23,4	4	0,59	2,67	4,558
N 022B	Nanovlákn PVB	15	40	0,1	1,5	40	67,2	27,2	5,5	0,68	3,67	5,39
N 022C	Nanovlákn PVB	15	40	0,1	1,5	40	61,7	21,7	4,0	0,54	2,67	4,92
N 022D	Nanovlákn PVB	15	60	0,1	1,5	40	63	23	4	0,58	2,67	4,64
N 022E	Nanovlákn PVB	15	60	0,1	1,5	40	75,3	35,3	4	0,88	2,67	3,02
N 024A	Nanovlákn PVB s Biochar	15	40	0,1	1,5	40	76,8	36,8	5,6	0,92	3,73	4,06
N 024B	Nanovlákn PVB s Biochar	15	40	0,1	1,5	40	74,0	34,0	5,0	0,85	3,33	3,92
N 024C	Nanovlákn PVB s Biochar	15	40	0,1	1,5	40	72,7	32,7	5,0	0,82	3,33	4,08

N 024D	Nanovlákn PVB s Biochar	15	60	0,1	1,5	40	67,2	27,2	4	0,68	2,67	3,92
N 024E	Nanovlákn PVB s Biochar	15	60	0,1	1,5	40	69,7	29,7	4	0,74	2,67	3,59
N025A	Nanovlákn PVB s GO	15	40	0,2	3	40	69,6	29,6	5,4	0,74	1,80	2,43
N 025B	Nanovlákn PVB s GO	15	40	0,2	3	40	68,7	28,7	4,4	0,72	1,47	2,04
N 025C	Nanovlákn PVB s GO	15	40	0,2	3	40	70,5	30,5	5,5	0,76	1,83	2,40
N 025D	Nanovlákn PVB s GO	15	60	0,2	3	40	64,2	24,2	3,6	0,61	1,20	1,98
N 025E	Nanovlákn PVB s GO	15	60	0,2	3	40	75,4	35,4	4	0,89	1,33	1,51

E = PVB vyloučena hodnota 3,02;

E = 4,877 +- 0,4

Sr = 8,2%

E = PVB – BIOCHAR vyloučena hodnota 3,59;

E = 3,99 +- 0,077

Sr = 1,9%

E = PVB - GO vyloučena hodnota 1,51;

E = 2,18+- 0,39

Sr=18%

**Dílčí literatura**

- [1] GALPAYA, D., WANG, M., LIU, M., MOTTA, N., WACLAWIK, E.R., YAN, CH. *Recent advances in fabrication and characterization of graphene – polymer nanocomposites*. Graphene, 2012, pp. 30-49.
- [2] KESONG, H., DHAVAL, D.K., IKJUN, CH., VLADIMIR, V.T. Graphene – polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Progress in Polymer Science*, 2014, pp. 1934-1972.
- [3] KIM, H., ABDALA, A.A., MACOSKO, CH.W. Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*, 2010, pp. 6515-6530.
- [4] YOO, B.M., SHIN, H.J., YOON, H.W., PARK, H.B. *Graphene and Graphene Oxide and Their Uses in Barrier Polymers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, pp. 1-23.
- [5] HIGGINBOTHAM, A.L., LOMEDA, J.R., MORGAN, A.B., TOUR, J.M. *Graphite Oxide Flame – Retardant Polymer Nanocomposites*, *ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES*, 2009, pp. 2256-2261.
- [6] GEMBALOVA, L., KLOUDA, K., ROUPCOVA, P., RUSIN, J., PRESZCZ, A., WEISHEITLOVA, M. *Biochar – ecological product and its application in environmental protection*. *Proceedings of the 15th international conference Civil Protection 2016*, 2016, pp. 24-31.
- [7] HUMER, W.S., OFFEMAN, R.E., *Preparation of graphitic Oxide*. *J. Am. chem. Soc.* 80, 1958, pp 1339)
- [8] FERNÁNDEZ-MERINO, M.J., GUARDIA, L., PAREDES, J.I., VILLAR-RODIL, S., SOLÍS-FERNÁNDEZ, P., MARTÍNEZ-ALONSO, A., TASCÓN, J.M.D. *Vitamin C is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, pp. 6426 – 6432.
- [9] VÄISÄNEN, T., DAS, O., TOMPPA, L., *A review on new bio - based constituents for natural fiber - polymer composites*. *Journal of Cleaner Production*, 2017, pp. 582-596.
- [10] NAN, N., DEVALLANCE, D.B., XIE, X., WANG, J., *The effect of bio- carbon addition on the electrical, mechanical, and thermal properties of polyvinyl alcohol/biochar composites*. *J.Compos Mater* 50, 2015, pp. 9.
- [11] SHAH, A.U.R., PRABHAKAR, M.N., SONG, J., *Current Advances in the Fire Retardancy of Natural Fiber and Bio-Based Composites - A Review*. *International journal of precision engineering and manufacturing - green technology*, 2017, pp. 247-262.

- [12] IKRAM, S., DAS, O., BHATTACHARYYA, D., *A parametric study of mechanical and flammability properties of biochar reinforced polypropylene composites. Compos Part A - Appl. Sci.*1, 2016, pp. 177-188.
- [13] CHEN, M., TAO, T., ZHANG, L., GAO, W., LI, CH., *Highly conductive and stretchable polymer composites based on graphene/MWCNT network. ChemComm*, 2013, pp. 1612-16.



## 7 Závěr

Disertační práce pojednává o problematice nanočástic na bázi uhlíku, jejich různých hybridních modifikací a v neposlední řadě jejich kompozitů s kovy, PDMS, sendvičovými sloučeninami s nanovlákný.

V teoretické části práce je nejprve vysvětlena základní charakteristika vědního oboru nanotechnologií v souvislosti s toxikologií ve vztahu k životnímu prostředí. Následně jsou představeni členové rodiny grafenu (GO, rGO, grafen, C<sub>60</sub>, CF<sub>x</sub>, SWCNT, MWCNT a biochar), rovněž jejich potencionální laboratorní, či průmyslová využití. Biocharu věnujeme větší pozornosti, neboť je součástí řady experimentů, které byly zpracovány v rámci disertační práce.

Experimentální část nás seznamuje s prováděnými syntézami za účelem přípravy hybridních produktů z výše zmíněných sloučenin. U získaných produktů byly následně testovány bližší charakteristiky dle dostupné měřicí techniky (FT-IR, BET, SEM, TGA a DSC). Stěžejní část disertační práce tvoří testy ekotoxicity, které byly prováděny zejména na semenech hořčice bílé a salátu hlávkového.

Výsledky našich experimentů potvrdily variabilitu ve výsledcích publikovaných studií, a to i v případě, že je pro testování použit stejný jeden druh testovacího organismu (rostliny) a je sledován vliv jedné chemické látky. Z výsledků vyplývá, že fytotoxicita je závislá na velikosti částic testované látky, na její koncentraci a na cestě vstupu do organismu. Při úvahách o vlivu nanomateriálů ze skupiny grafenů na suchozemské rostliny je třeba vzít v úvahu také skutečnost, že tyto látky interagují s biomolekulami, jako jsou proteiny, sacharidy, lipidy a nukleové kyseliny.

Toxický účinek látek ze skupiny grafenů je možno vysvětlit zvýšenou produkcí ROS indukovanou jejich přítomností jak na povrchu, tak i uvnitř buněk testovaného organismu. Vedle zvýšené produkce ROS (Reactive oxygen species), jejíž vizualizace probíhá pomocí peroxidu vodíku, dochází také k masivnímu úniku elektrolytů, což ukazuje, že dochází k oxidačnímu stresu. Současně je viditelné poškození v podobě nekrotických lézí [52, 76]. Vznik ROS při kontaktu s látkami ze skupiny grafenů by mohl souviset s hypersenzitivní reakcí, odpovědí rostlinných buněk na napadení patogenními mikroorganismy. Při této reakci stojí zvýšená produkce ROS na počátku programované buněčné smrti [77, 78]. Všechny doposud provedené testy byly krátkodobé a probíhaly za podmínek, které většinou pouze velmi vzdáleně připomínaly možný reálný osud průmyslově vyráběných nanomateriálů v životním prostředí.

Kromě klasických chemických příprav GO a jeho hybridních sloučenin GO jsme se zaměřili na přípravu pomocí mechanicko-chemické exfoliace. Připravené produkty budou prekurzorem k výběru ekologických a ekonomických cest – metod přípravy

nanografenů. Je to hledání alternativních cest mimo oxidaci grafitu na grafen oxid a jeho následnou redukci.

Kapitola 6 popisuje a uvádí řady experimentů s následným aplikačním využitím námi připravených produktů, které potvrzují naši hypotézu, že GO a jeho různé hybridní modifikace budou zcela jistě v následujících letech využívány průmyslově, což znamená, že je zájem o jejich důkladné probádání na místě, zejména bavíme-li se o jejich účinku na živý organismus.

V závěru je možno konstatovat, že byla po chemické stránce zvládnuta příprava grafen oxidu a jeho hybridů s dalšími uhlíkatými sloučeninami. Příprava nanokompozitů kovů na těchto uhlíkatých nosičích dává širokou paletu možností, jak z oblasti syntéz, tak i testování aplikací, stejně tak, jako příprava kompozitů s polymery a sendvičové sloučeniny s nanovláknem, elektrodových materiálů apod.

Zůstává však otázkou, zda dlouhodobé působení NM může být počáteční fází biodegradčního procesu. Všechny doposud provedené testy byly krátkodobé a probíhaly za podmínek, které většinou pouze velmi vzdáleně připomínaly možný reálný osud průmyslově vyráběných nanomateriálů v životním prostředí.

## Seznam použité literatury

Hlavní seznam použité literatury je pro kapitoly 1 - 5. Pro kapitolu 6 byly použité citace vloženy pro větší přehlednost vždy jako součást dílčí kapitoly.

- [1] KLOUDA KAREL, FRIŠHANSOVÁ LENKA a SENČÍK JOSEF. *Nanočástice, nanotechnologie a nanoproducty a jejich vazba na BOZP*. In: Bezpečnost práce a kvalita života. 2016.
- [2] LARENA GARCIA, Isaac. *Antimicrobial activity of graphene and its viability* [online]. 2017 [vid. 2018-04-24]. Dostupné z: <http://diposit.ub.edu/dspace/handle/2445/112186>
- [3] VEMPATI, Sesha a Tamer UYAR. *Fluorescence from graphene oxide and the influence of ionic,  $\pi$ - $\pi$  interactions and heterointerfaces: electron or energy transfer dynamics*. Physical Chemistry Chemical Physics [online]. 2014, 16(39), 21183–21203. ISSN 1463-9084. Dostupné z: doi:10.1039/C4CP03317E
- [4] ZHANG, Wei, Xiaolin LI, Zhi YANG, Xuehui TANG, Yujie MA, Ming LI, Nantao HU, Hao WEI a Yafei ZHANG. *In situ preparation of cubic Cu<sub>2</sub>O-RGO nanocomposites for enhanced visible-light degradation of methyl orange*. Nanotechnology [online]. 2016, 27(26), 265703. ISSN 0957-4484. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/27/26/265703
- [5] RICHTERA, Lukas, Dagmar CHUDOBOVA, Kristyna CIHALOVA, Monika KREMPLOVA, Vedran MILOSAVLJEVIC, Pavel KOPEL, Iva BLAZKOVA, David HYNEK, Vojtech ADAM a Rene KIZEK. *The Composites of Graphene Oxide with Metal or Semimetal Nanoparticles and Their Effect on Pathogenic Microorganisms*. Materials [online]. 2015, 8(6), 2994–3011. Dostupné z: doi:10.3390/ma8062994
- [6] UPADHYAY, Ravi Kant, Navneet SOIN a Susanta Sinha ROY. *Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review*. RSC Advances [online]. 2013, 4(8), 3823–3851. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C3RA45013A
- [7] TAN, Xiaofei, Yunguo LIU, Guangming ZENG, Xin WANG, Xinjiang HU, Yanling GU a Zhongzhu YANG. *Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions*. Chemosphere [online]. 2015, 125, 70–85. ISSN 0045-6535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2014.12.058
- [8] EU. Doporučení komise o definici nanomateriálu ze dne 18. října 2011. 20. říjen 2011
- [9] KLOUDA, Karel a KUBÁTOVÁ HANA. *Vyráběné nanomateriály: Analýza rizik jejich přípravy, dopadu na zdraví a životní prostředí*. Josra [online]. 2009. Dostupné

- z: <http://www.bozpinfo.cz/josra/vyrabene-nanomaterialy-analyza-rizik-jejich-pripravy-dopadu-na-zdravi-zivotni-prostredi>
- [10] TERRONES, Humberto, Ruitao LV, Mauricio TERRONES a Mildred S. DRESSELHAUS. *The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons*. Reports on Progress in Physics [online]. 2012, 75(6), 62501. ISSN 0034-4885. Dostupné z: doi:10.1088/0034-4885/75/6/062501
- [11] KYZAS, George Z., Eleni A. DELIYANNI a Kostas A. MATIS. *Graphene oxide and its application as an adsorbent for wastewater treatment: Graphene oxide as adsorbent in wastewater treatment*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology [online]. 2014, 89(2), 196–205. ISSN 02682575. Dostupné z: doi:10.1002/jctb.4220
- [12] PARK, Jaehyeung a Mingdi YAN. *Covalent Functionalization of Graphene with Reactive Intermediates*. Accounts of Chemical Research [online]. 2013, 46(1), 181–189. ISSN 0001-4842, 1520-4898. Dostupné z: doi:10.1021/ar300172h
- [13] SHANMUGHARAJ, A. M., J. H. YOON, W. J. YANG a Sung Hun RYU. *Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths*. Journal of Colloid and Interface Science [online]. 2013, 401, 148–154. ISSN 0021-9797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2013.02.054
- [14] ZHAO, Jian, Zhenyu WANG, Jason C. WHITE a Baoshan XING. *Graphene in the Aquatic Environment: Adsorption, Dispersion, Toxicity and Transformation*. Environmental Science & Technology [online]. 2014, 48(17), 9995–10009. ISSN 0013-936X, 1520-5851. Dostupné z: doi:10.1021/es5022679
- [15] HRDINA VRATISLAV ET AL. Přírodní toxiny a edy. Praha: Galén, 2004. ISBN 80-7262-256-0.
- [16] LINHART IGOR. *Toxikologie-Interakce škodlivých látek s živými organismy, jejich mechanismy, projevy a důsledky*. 2. vydání. B.m.: VŠCHT v Praze, nedatováno. ISBN 978-80-7080-877-1.
- [17] HU, Yuhai a Xueliang SUN. *Chemically Functionalized Graphene and Their Applications in Electrochemical Energy Conversion and Storage* [online]. 2013 [vid. 2017-05-03]. Dostupné z: doi:10.5772/55666
- [18] CHA, Chaenyung, Su Ryon SHIN, Nasim ANNABI, Mehmet R. DOKMECI a Ali KHADEMHOSEINI. *Carbon-Based Nanomaterials: Multi-Functional Materials for Biomedical Engineering*. ACS nano [online]. 2013, 7(4), 2891–2897. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/nn401196a

- [19] ZHANG, Yue, Liqiang REN, Shiren WANG, Archis MARATHE, Jharna CHAUDHURI a Guigen LI. *Functionalization of graphene sheets through fullerene attachment*. Journal of Materials Chemistry [online]. 2011, 21(14), 5386–5391. ISSN 1364-5501. Dostupné z: doi:10.1039/C1JM10257E
- [20] YOO, Byung Min, Hye Jin SHIN, Hee Wook YOON a Ho Bum PARK. *Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers: Review*. Journal of Applied Polymer Science [online]. 2014, 131(1), n/a-n/a. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.39628
- [21] FAKHRI, Ali. *Adsorption characteristics of graphene oxide as a solid adsorbent for aniline removal from aqueous solutions: Kinetics, thermodynamics and mechanism studies*. Journal of Saudi Chemical Society [online]. 2017, 21, Supplement 1, S52–S57. ISSN 1319-6103. Dostupné z: doi:10.1016/j.jscs.2013.10.002
- [22] CHABOT, Victor, Drew HIGGINS, Aiping YU, Xingcheng XIAO, Zhongwei CHEN a JiuJun ZHANG. *A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment*. Energy & Environmental Science [online]. 2014, 7(5), 1564–1596. ISSN 1754-5706. Dostupné z: doi:10.1039/C3EE43385D
- [23] CHUNG, Chul, Young-Kwan KIM, Dolly SHIN, Soo-Ryoon RYOO, Byung Hee HONG a Dal-Hee MIN. *Biomedical Applications of Graphene and Graphene Oxide*. Accounts of Chemical Research [online]. 2013, 46(10), 2211–2224. ISSN 0001-4842, 1520-4898. Dostupné z: doi:10.1021/ar300159f
- [24] XU, Zhen, Haiyan SUN, Xiaoli ZHAO a Chao GAO. *Ultrastrong Fibers Assembled from Giant Graphene Oxide Sheets*. Advanced Materials [online]. 2013, 25(2), 188–193. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201203448
- [25] ARTHI G, Paulchamy B a Lignesh BD. *A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial*. Journal of Nanomedicine & Nanotechnology [online]. 2015, 6(1) [vid. 2017-05-03]. ISSN 21577439. Dostupné z: doi:10.4172/2157-7439.1000253
- [26] CHIEN, Chih-Tao, Shao-Sian LI, Wei-Jung LAI, Yun-Chieh YEH, Hsin-An CHEN, I-Shen CHEN, Li-Chyong CHEN, Kuei-Hsien CHEN, Takashi NEMOTO, Seiji ISODA, Mingwei CHEN, Takeshi FUJITA, Goki EDA, Hisato YAMAGUCHI, Manish CHHOWALLA a Chun-Wei CHEN. *Tunable Photoluminescence from Graphene Oxide*. Angewandte Chemie International Edition [online]. 2012, 51(27), 6662–6666. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201200474
- [27] PAREDES, J. I. *Preparation of graphene and graphene-metal nanoparticle hybrids with enhanced catalytic activity by reduction of graphite oxide with efficient natural bioreductants* [online]. nedatováno [vid. 2017-05-03]. Dostupné z:

- [http://www.phantomsnet.net/imaginenano/Abstracts2013/Graphene2013\\_Paredes%20Nach%C3%B3n\\_Juan%20Ignacio\\_paredes@incar.csic.es\\_Abstract\\_Imaginenano2013\\_2.pdf](http://www.phantomsnet.net/imaginenano/Abstracts2013/Graphene2013_Paredes%20Nach%C3%B3n_Juan%20Ignacio_paredes@incar.csic.es_Abstract_Imaginenano2013_2.pdf)
- [28] ZHU, Shoujun, Shijia TANG, Junhu ZHANG a Bai YANG. *Control the size and surface chemistry of graphene for the rising fluorescent materials*. Chemical Communications [online]. 2012, 48(38), 4527. ISSN 1359-7345, 1364-548X. Dostupné z: doi:10.1039/c2cc31201h
- [29] FERNÁNDEZ-MERINO, M. J., L. GUARDIA, J. I. PAREDES, S. VILLAR-RODIL, P. SOLÍS-FERNÁNDEZ, A. MARTÍNEZ-ALONSO a J. M. D. TASCÓN. *Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions*. The Journal of Physical Chemistry C [online]. 2010, 114(14), 6426–6432. ISSN 1932-7447, 1932-7455. Dostupné z: doi:10.1021/jp100603h
- [30] SANCHEZ, Vanesa C., Ashish JACHAK, Robert H. HURT a Agnes B. KANE. *Biological Interactions of Graphene-Family Nanomaterials – An Interdisciplinary Review*. Chemical Research in Toxicology [online]. 2012, 25(1), 15–34. ISSN 0893-228X. Dostupné z: doi:10.1021/tx200339h
- [31] SHAHIL, Khan M. F. a Alexander A. BALANDIN. *Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials*. Solid State Communications [online]. 2012, 152(15), Exploring Graphene, Recent Research Advances, 1331–1340. ISSN 0038-1098. Dostupné z: doi:10.1016/j.ssc.2012.04.034
- [32] CHNG, Elaine Lay Khim a Martin PUMERA. *The Toxicity of Graphene Oxides: Dependence on the Oxidative Methods Used*. Chemistry – A European Journal [online]. 2013, 19(25), 8227–8235. ISSN 1521-3765. Dostupné z: doi:10.1002/chem.201300824
- [33] JOHNSON, David W., Ben P. DOBSON a Karl S. COLEMAN. *A manufacturing perspective on graphene dispersions*. Current Opinion in Colloid & Interface Science [online]. 2015, 20(5–6), 367–382. ISSN 1359-0294. Dostupné z: doi:10.1016/j.cocis.2015.11.004
- [34] RAMESHA, G. K., A. VIJAYA KUMARA, H. B. MURALIDHARA a S. SAMPATH. *Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes*. Journal of Colloid and Interface Science [online]. 2011, 361(1), 270–277. ISSN 0021-9797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2011.05.050
- [35] AGHARKAR, Mahesh, Sachin KOCHREKAR, Slah HIDOURI a Musibau A. AZEEZ. *Trends in green reduction of graphene oxides, issues and challenges: A review*. Materials Research Bulletin [online]. 2014, 59, 323–328. ISSN 0025-5408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2014.07.051

- [36] CHUA, Chun Kiang a Martin PUMERA. *Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint*. Chemical Society Reviews [online]. 2013, 43(1), 291–312. ISSN 1460-4744. Dostupné z: doi:10.1039/C3CS60303B
- [37] WANG, Gongming, Fang QIAN, Chad W. SALTIKOV, Yongqin JIAO a Yat LI. *Microbial reduction of graphene oxide by Shewanella*. Nano Research [online]. 2011, 4(6), 563–570. ISSN 1998-0124, 1998-0000. Dostupné z: doi:10.1007/s12274-011-0112-2
- [38] ROUPCOVÁ, Petra, KAREL KLOUDA, Jiří PAVLOVSKÝ a WEISHEITELOVÁ. *Basic Phytotoxicity of carbon Foils Prepared by Oxidization of Graphite Combined with Fullerene, Fluorine Graphite and Biochar* [online]. nedatováno, Vol. 110(7011). Dostupné z: doi:10.1051/mateconf/201711007011
- [39] ZHANG, Xiaoyan, Yi HUANG, Yan WANG, Yanfeng MA, Zunfeng LIU a Yongsheng CHEN. *Synthesis and characterization of a graphene–C60 hybrid material*. Carbon [online]. 2009, 47(1), 334–337. ISSN 0008-6223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2008.10.018
- [40] LEE, Jeong Woo, Anthony S. HALL, Jong-Duk KIM a Thomas E. MALLOUK. *A Facile and Template-Free Hydrothermal Synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanorods on Graphene Sheets for Supercapacitor Electrodes with Long Cycle Stability*. Chemistry of Materials [online]. 2012, 24(6), 1158–1164. ISSN 0897-4756, 1520-5002. Dostupné z: doi:10.1021/cm203697w
- [41] CALVARESI, Matteo, Mildred QUINTANA, Petra RUDOLF, Francesco ZERBETTO a Maurizio PRATO. *Rolling up a Graphene Sheet*. ChemPhysChem [online]. 2013, 14(15), 3447–3453. ISSN 1439-7641. Dostupné z: doi:10.1002/cphc.201300337
- [42] WOO, Seunghee, Yang-Rae KIM, Taek Dong CHUNG, Yuanzhe PIAO a Hasuck KIM. *Synthesis of a graphene–carbon nanotube composite and its electrochemical sensing of hydrogen peroxide*. Electrochimica Acta [online]. 2012, 59, 509–514. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2011.11.012
- [43] KABIRI, Shervin, Diana N. H. TRAN, Tariq ALTALHI a Dusan LOSIC. *Outstanding adsorption performance of graphene–carbon nanotube aerogels for continuous oil removal*. Carbon [online]. 2014, 80, 523–533. ISSN 0008-6223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2014.08.092
- [44] CHARTARRAYAWADEE, Widsanusan, Simon Edward MOULTON, Chee On TOO, Byung Chul KIM, Rao YEPURI, Tony ROMEO a Gordon George WALLACE. *Facile synthesis of reduced graphene oxide/MWNTs nanocomposite supercapacitor materials tested as electrophoretically deposited films on glassy*

- carbon electrodes*. Journal of Applied Electrochemistry [online]. 2013, 43(9), 865–877. ISSN 0021-891X, 1572-8838. Dostupné z: doi:10.1007/s10800-013-0575-9
- [45] SUN, Minqiang, Gengchao WANG, Xingwei LI a Chunzhong LI. *Irradiation preparation of reduced graphene oxide/carbon nanotube composites for high-performance supercapacitors*. Journal of Power Sources [online]. 2014, 245, 436–444. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2013.06.145
- [46] PARK, Hang-Ah, Siyuan LIU, Paul A. SALVADOR, Gregory S. ROHRER a Mohammad F. ISLAM. *High visible-light photochemical activity of titania decorated on single-wall carbon nanotube aerogels*. RSC Advances [online]. 2016, 6(27), 22285–22294. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C6RA03801H
- [47] MINERS, Scott A., Graham A. RANCE a Andrei N. KHLOBYSTOV. *Chemical reactions confined within carbon nanotubes*. Chemical Society Reviews [online]. 2016, 45(17), 4727–4746. ISSN 1460-4744. Dostupné z: doi:10.1039/C6CS00090H
- [48] WANG, Ding, Guohui YANG, Qingxiang MA, Mingbo WU, Yisheng TAN, Yoshiharu YONEYAMA a Noritatsu TSUBAKI. *Confinement Effect of Carbon Nanotubes: Copper Nanoparticles Filled Carbon Nanotubes for Hydrogenation of Methyl Acetate*. ACS Catalysis [online]. 2012, 2(9), 1958–1966. ISSN 2155-5435, 2155-5435. Dostupné z: doi:10.1021/cs300234e
- [49] ROUPCOVÁ, Petra, Romana FRIEDRICHOVÁ, Karel KLOUDA, Markéta WEISHEITELOVÁ a Michaela PERŤOCHOVÁ. *Biochar Modification, Thermal Stability and Toxicity of Products Modification*. TRANSACTIONS of the VŠB – Technical University of Ostrava, Safety Engineering Series [online]. 2017, 12(2), 30–43. Dostupné z: doi:10.1515/tvsbses-2017-0012
- [50] LUCIE, Gembalová, Klouda KAREL, Jiří RUSÍN, Adrian PRYSZCZ a Marketa WEISHEITELOVÁ. *Biochar – Ecological Product and Its Application in Environmental Protection*. DEStech Transactions on Engineering and Technology Research [online]. 2017, 0(apetc) [vid. 2018-05-14]. ISSN 2475-885X. Dostupné z: doi:10.12783/dtetr/apetc2017/10883
- [51] ROUPCOVÁ, Petra, Karel KLOUDA, BRANDEBUROVÁ, PAULA a MACKULAK, TOMÁŠ. *Carbon family nanomaterials-Applications, Technologies and toxicity*. Chemical Papers. nedatováno, (CHPA-D-18-00246).
- [52] BEGUM, Parvin, Refi IKHTIARI a Bunshi FUGETSU. *Graphene phytotoxicity in the seedling stage of cabbage, tomato, red spinach, and lettuce*. Carbon [online]. 2011, 49(12), 3907–3919. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2011.05.029



- [53] FLETCHER, J.; RATSCH, H. *Plant tier testing: A workshop to evaluate non-target plant testing in subdivision J pesticide guidelines*. EPA/600/9-91/041. USEPA, Western Ecology Div., Corvallis, OR, 1991.
- [54] RATSCH, H. C. *Interlaboratory root elongation testing of toxic substances on selected plant species*. US Environ. Protection Agency EPA-600/S3-83-051, 1983. nedatováno.
- [55] ROUPCOVÁ, PETRA a KLOUDA KAREL. *Experimentální úskalí fytotoxicity*. In: Sepetná: Sborník příspěvků z mezinárodní konference. B.m.: SPBI, nedatováno. ISBN 978-80-7385-182-8.
- [56] STAUDENMAIER, L. The synthesis of grafitic acid. Chem. Ber. nedatováno, 1898(31), 1481–1487.
- [57] LEE, D. W. a J. W. SEO. *Preparation of carbon nanotubes from graphite powder at room temperature*. arXiv:1007.1062 [cond-mat] [online]. 2010 [vid. 2018-05-14]. Dostupné z: <http://arxiv.org/abs/1007.1062>
- [58] AIVOTEC S.R.O. Materiál na bázi biocharu a způsob jeho přípravy. 307022.
- [59] ZHOU, Xiang, Fabrice LAROCHE, Gerda E. M. LAMERS, Vincenzo TORRACA, Patrick VOSKAMP, Tao LU, Fuqiang CHU, Herman P. SPAINK, Jan Pieter ABRAHAMMS a Zunfeng LIU. *Ultra-small graphene oxide functionalized with polyethylenimine (PEI) for very efficient gene delivery in cell and zebrafish embryos*. Nano Research [online]. 2012, 5(10), 703–709. ISSN 1998-0124, 1998-0000. Dostupné z: doi:10.1007/s12274-012-0254-x
- [60] ANJUM, Naser A., Neetu SINGH, Manoj K. SINGH, Iqbal SAYEED, Armando C. DUARTE, Eduarda PEREIRA a Iqbal AHMAD. *Single-bilayer graphene oxide sheet impacts and underlying potential mechanism assessment in germinating faba bean (Vicia faba L.)*. Science of The Total Environment [online]. 2014, 472, 834–841. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2013.11.018
- [61] WANG, Ying, Zhaohui LI, Jun WANG, Jinghong LI a Yuehe LIN. *Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology*. Trends in Biotechnology [online]. 2011, 29(5), 205–212. ISSN 0167-7799. Dostupné z: doi:10.1016/j.tibtech.2011.01.008
- [62] MESARIČ, Tina, Kristina SEPČIČ, Veronica PIAZZA, Chiara GAMBARDELLA, Francesca GARAVENTA, Damjana DROBNE a Marco FAIMALI. *Effects of nano carbon black and single-layer graphene oxide on settlement, survival and swimming behaviour of Amphibalanus amphitrite larvae*. Chemistry and Ecology [online]. 2013, 29(7), 643–652. ISSN 0275-7540. Dostupné z: doi:10.1080/02757540.2013.817563

- [63] AHMED, Farid a Debora F. RODRIGUES. *Investigation of acute effects of graphene oxide on wastewater microbial community: a case study*. Journal of Hazardous Materials [online]. 2013, 256–257, 33–39. ISSN 1873-3336. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2013.03.064
- [64] CHEN, LiQiang, PingPing HU, Li ZHANG, SiZhou HUANG, LingFei LUO a ChengZhi HUANG. *Toxicity of graphene oxide and multi-walled carbon nanotubes against human cells and zebrafish*. Science China Chemistry [online]. 2012, 55(10), 2209–2216. ISSN 1674-7291, 1869-1870. Dostupné z: doi:10.1007/s11426-012-4620-z
- [65] SEABRA, Amedea B., Amauri J. PAULA, Renata DE LIMA, Oswaldo L. ALVES a Nelson DURÁN. *Nanotoxicity of Graphene and Graphene Oxide*. Chemical Research in Toxicology [online]. 2014, 27(2), 159–168. ISSN 0893-228X. Dostupné z: doi:10.1021/tx400385x
- [66] ČR. *Metodický pokyn pokyn odboru odpadů ke stanovení ekotoxicity odpadů*. B.m.: Věstník Ministerstva životního prostředí, ročník XVII, částka 4. 2007
- [67] ČR. ČSN EN 14735 -*Charakterizace odpadů-Příprava vzorku odpadu pro testy ekotoxicity*. 2007
- [68] ROMANA FRIEDRICHOVÁ, Karel KLOUDA, Markéta WEISHEITLOVÁ a Petra ROUPCOVÁ. *Tepelná stabilita biocharu a jeho modifikovaných verzí*. In: Požární ochrana: Sborník příspěvků z mezinárodní konference. Ostrava: SPBI, 2016. ISBN 978-80-7385-177-4.
- [69] AMELOOT, N., E. R. GRABER, F. G. A. VERHEIJEN a S. De NEVE. *Interactions between biochar stability and soil organisms: review and research needs*. European Journal of Soil Science [online]. 2013, 64(4), 379–390. ISSN 1365-2389. Dostupné z: doi:10.1111/ejss.12064
- [70] KOLB, Simone E., Kevin J. FERMANICH a Mathew E. DORNBUSH. *Effect of Charcoal Quantity on Microbial Biomass and Activity in Temperate Soils*. Soil Science Society of America Journal [online]. 2009, 73(4), 1173–1181. ISSN 1435-0661. Dostupné z: doi:10.2136/sssaj2008.0232
- [71] WARDLE, David A., Marie-Charlotte NILSSON a Olle ZACKRISSON. *Response to Comment on „Fire-Derived Charcoal Causes Loss of Forest Humus”*. Science [online]. 2008, 321(5894), 1295–1295. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Dostupné z: doi:10.1126/science.1160750
- [72] SINGH, Chandan, Md. Azahar ALI a Gajjala SUMANA. *Green Synthesis of Graphene Based Biomaterial Using Fenugreek Seeds for Lipid Detection*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering [online]. 2016, 4(3), 871–880. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.5b00923

- [73] DIXIT, Priyanjali, Saroj GHASKADBI, Hari MOHAN a Thomas P. A. DEVASAGAYAM. *Antioxidant properties of germinated fenugreek seeds*. *Phytotherapy research: PTR* [online]. 2005, 19(11), 977–983. ISSN 0951-418X. Dostupné z: doi:10.1002/ptr.1769
- [74] ŘEZNÍČKOVÁ, Petra. *Olejnata semena* [online]. B.m., 2014 [vid. 2018-05-15]. Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Lékařská fakulta. Dostupné z: <https://theses.cz/id/esyvah/>
- [75] RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, Claramaría, Natalia BRIZUELA-COLMENARES, P SALAS, OxanaV KHARISSOVA a VictorM CASTAÑO. *Graphene Oxide: Grafting Biomolecules onto Graphene Oxide Sheets*. In: *CRC Concise Encyclopedia of Nanotechnology* [online]. B.m.: CRC Press, 2015 [vid. 2017-05-10], s. 285–303. ISBN 978-1-4665-8034-3. Dostupné z: doi:10.1201/b19457-26
- [76] ASLANI, Farzad, Samira BAGHERI, Nurhidayatullaili MUHD JULKAPLI, Abdul Shukor JURAIMI, Farahnaz Sadat Golestan HASHEMI a Ali BAGHDADI. *Effects of Engineered Nanomaterials on Plants Growth: An Overview*. *The Scientific World Journal* [online]. 2014, 2014, e641759. ISSN 2356-6140. Dostupné z: doi:10.1155/2014/641759
- [77] GOVRIN, Eri M. a Alex LEVINE. *The hypersensitive response facilitates plant infection by the necrotrophic pathogen Botrytis cinerea*. *Current biology*. 2000, 10(13), 751–757.
- [78] HEATH, Michèle C. Hypersensitive response-related death. In: Eric LAM, Hiroo FUKUDA a Jean GREENBERG, ed. *Programmed Cell Death in Higher Plants* [online]. B.m.: Springer Netherlands, 2000 [vid. 2017-05-10], s. 77–90. ISBN 978-94-010-3797-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-010-0934-8\_6

## Seznam obrázků

Obrázek 1: Různé aplikace nanomateriálů [2].....	10
Obrázek 2: Fazole červená [15].....	18
Obrázek 3: Různé typy uhlíkatých nanomateriálů na bázi grafitu[18].....	21
Obrázek 4: Výhody užívání biocharu v půdě [51].....	25
Obrázek 5: Ověření slepé klíčivosti u vybraných semen [autor].....	27
Obrázek 6: Mnohonásobné klíčky u jednotlivých semen ovse setého[autor] .....	28
Obrázek 7: SEM snímek GO připravený pomocí modifikovaného Staudenmaierova procesu .....	31
Obrázek 8: SEM snímek oxidace grafitu pomocí $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ vznikajícího in situ při reakci s grafitem .....	32
Obrázek 9: GO redukovaný kyselinou askorbovou .....	33
Obrázek 10: Termická analýza produktu oxidace GO redukovaným kyselinou askorbovou .....	33
Obrázek 11: Celkový objem mezopórů biocharu 4073 .....	35
Obrázek 12: Největší distribuce mezopórů biocharu 4073.....	35
Obrázek 13: Ukázka hybridní fólie GO [autor] .....	36
Obrázek 14: IR spektra produktů oxidace a) grafitu, b) GO- $\text{C}_{60}$ , c) GO-CF d)GO-Biochar .....	38
Obrázek 15: SEM řezy fóliemi a) GO, b) GO- $\text{C}_{60}$ , c) GO-CF, d) GO-MWCNT.....	39
Obrázek 16: a) SEM fólie GO-Biochar, b) morfologie povrchu fólie GO-MWCNT .....	40
Obrázek 17: Termická analýza produktu Termická analýza produktů oxidace: a) GO, b) GO- $\text{C}_{60}$ , c) GO-CF, d) GO-biochar, e) GO-MWCNT .....	42
Obrázek 18: Sigmoidní inhibice závislosti elongace kořene <i>Sinapis Alba L.</i> na log koncentrace pro $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .....	47
Obrázek 19: Schéma modifikovaného biocharu .....	49
Obrázek 20: Výsledné sigmoidy semichronického kontaktního testu toxicity na <i>Sinapis alba L.</i> pro materiály: a) biochar (II), b) biochar (II) <sub>1</sub> , c) biochar (II) <sub>2</sub> , d) biochar (II) <sub>3</sub> .....	52
Obrázek 21: Koncentrační řady modifikovaného biocharu II <sub>3</sub> testovaného na <i>Sinapis Alba L.</i> [autor] .....	53
Obrázek 22: Ukázka nasazení předklíčených semen hlávkového salátu do sítě 5x3[autor].....	54
Obrázek 23: Ukázka klíčivosti u nejtoxičtější látky biochar z úletu v písku[autor].....	56
Obrázek 24: Ukázka klíčivosti u vzorků testovaných v půdě[autor].....	56
Obrázek 25: Výsledná síť u produktu A kompozitu Biochar-MnOx (hořčice bílá).....	59
Obrázek 26: Výsledná síť u produktu A kompozitu Biochar-MnOx (salát hlávkový).....	59
Obrázek 27: Výsledná síť u produktu A kompozitu Biochar-MnOx (řeřicha setá) .....	60
Obrázek 28: Výsledná síť u produktu A kompozitu Biochar-MnOx (ředkev setá).....	60

Obrázek 29: Uspořádání experimentu zaměřeného na vliv extraktu ze semen na fólie látek ze skupiny grafenu; zleva fólie v destilované vodě, surovém extraktu ze semen a filtrátu extraktu [autor].....	62
Obrázek 30: Srovnání povrchů folií GO-biochar inkubovaných v destilované vodě (a), ve filtrátu extraktu (b) a v surovém extraktu (suspenzi) (c) při různém zvětšení.....	63
Obrázek 31: UV spektra vzorků a) FB6, b) Al, c) konjugát FB6-Al, d) FB6, e) Hem, f) konjugát FB6-Hem .....	67
Obrázek 32: Připravené vzorky po impregnaci GO na test vůči dřevomorce- příprava vzorků a), před ukončením testů b) .....	69
Obrázek 33: Jednopolizový planetový mlýn [autor] .....	71
Obrázek 34: Schéma delaminace grafitu při mletí v kulovém mlýnu .....	73
Obrázek 35: Schéma realizovaných experimentů s cílem exfoliovat grafit .....	73
Obrázek 36: Základní schéma superkapacitátoru .....	75
Obrázek 37: Elektronové snímky povrchu produktů (A-D), biocharu (E), birnessite (Bs) ..	79
Obrázek 38: Sorbování ropných látek z odpadních vod na biochar [autor] .....	83
Obrázek 39: Ukázka filtrace jednotlivých promíchaných směsí [autor] .....	84
Obrázek 40: Mikroskopické snímky nano Cu (úsečka 1mm) a nano Ag (úsečka 0,05 mm) [autor].....	87
Obrázek 41: IR spektrum nanokompozitu rGo-Cu-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	88
Obrázek 42: Foto výchozího Cu plíšku a) před ponořením do suspenzí, b) po ponoření do GO, c) po ponoření do GO-C <sub>60</sub> + 3 kapky HCl [autor] .....	89
Obrázek 43: Porézní grafenová membrána a stohovité uspořádání G0 membrány.....	92
Obrázek 44: a) laminace nanotextílie, b) kompozit [autor] .....	93
Obrázek 45: Řezy kontaktu nanotextílie PCL s nanoseným GO (laminace nanotextílie) ...	95
Obrázek 46: Řez a struktura produktu I (PA6/GO/PA6) – sendvič.....	96
Obrázek 47: Řez a struktura povrchu produktu II (GO–biochar/PCL/GO–biochar) – kompozit .....	96
Obrázek 48: Řez a struktura povrchu produktu III (GO/PCL/GO) .....	96
Obrázek 49: Řez a struktura povrchu GO-TiO <sub>2</sub> /PCL/GO-TiO <sub>2</sub> – kompozit.....	97
Obrázek 50: TGA a DSC analýza GO .....	98
Obrázek 51: TGA a DSC analýza GO-biochar.....	98
Obrázek 52: TGA a DSC analýza PA6 (polyamid 6).....	98
Obrázek 53: TGA a DSC analýza PCL .....	98
Obrázek 54: TGA a DSC analýza produktu I (PA6/GO/PA6) .....	99
Obrázek 55: TGA a DSC analýza produktu II (GO-biochar/PCL/GO-biochar) .....	99
Obrázek 56: TGA a DSC analýza produktu III (GO/PCL/GO).....	99
Obrázek 57: TGA a DSC analýza produktu GO-TiO <sub>2</sub> /PCL/GO-TiO <sub>2</sub> .....	99
Obrázek 58: Časová odezva na přítomnost amoniaku vůči PA6 - GO (laminát).....	102
Obrázek 59: Připravený sendvič s biocharem technologií Meltblow PP [autor].....	104

Obrázek 60: Měřicí aparatura pro zjišťování dýchacích odporu a měření průniku vůči aerosolu NaCl a parafinového oleje [autor] .....	105
Obrázek 61: Různé tvarové varianty připravených kompozitu [autor] .....	113
Obrázek 62: Kompozit-Biochar (3,1)% .....	113
Obrázek 63: PDMS-GO (500x) 2,3% .....	113
Obrázek 64: Kompozit fulleren (C <sub>60</sub> ) .....	113
Obrázek 65: Kompozit MWCNT .....	114
Obrázek 66: PDMS .....	114
Obrázek 67: PDMS – Biochar (a-c) .....	115
Obrázek 68: PDMS - Biochar (d,18%) .....	116
Obrázek 69: PDMS - Grafen oxid (i) .....	116
Obrázek 70: PDMS - Grafen oxid (ii) .....	117
Obrázek 71: PDMS - GO(iii) .....	117
Obrázek 72: PDMS – rGO .....	118
Obrázek 73: PDMS - Fulleren C <sub>60</sub> .....	118
Obrázek 74: PDMS – MWCNT .....	119
Obrázek 75: PDMS .....	119
Obrázek 76: Závislost odporu kompozitu s MWCNT (0,4%) na vloženém napětí .....	122
Obrázek 77: Závislost odporu kompozitu s biocharem (1%) na vloženém napětí .....	122
Obrázek 78: Závislost odporu kompozitu s biocharem (9%) na vloženém napětí .....	123
Obrázek 79 Závislost odporu kompozitu s biocharem, průřez vzorku 12mm <sup>2</sup> (18%), na vloženém napětí .....	123
Obrázek 80: Závislost odporu kompozitu s biocharem, průřez vzorku 45mm <sup>2</sup> (18%) na vloženém napětí .....	124
Obrázek 81: Závislost odporu kompozitu s rGO nanosen na PDMS na vloženém napětí .....	124
Obrázek 82: Závislost odporu na čistém PDMS .....	125
Obrázek 83: Trhací zkoušky kompozitu PDMS - biochar (5%) a nanovláknem PVB [autor] .....	125
Obrázek 84: a) Nanovláknem PVB s biocharem, b) Nanovláknem PVB s biocharem, c) Nanovláknem PVB s GO, d) Nanovláknem PVB s GO .....	128

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Vlnočty charakteristických vibrací vazeb a funkčních skupin. ....	38
Tabulka 2: Rozdělení TGA křivky na teplotní intervaly podle TGA křivky.....	43
Tabulka 3: Parametry probíhající tepelných dějů (DSC).....	44
Tabulka 4: Souhrnné průměrné hodnoty klíčivosti semen na hybridních fóliích a inhibice růstu kořene (IC). ....	48
Tabulka 5: Souhrnné průměrné hodnoty klíčivosti semen u různě modifikovaného biocharu a inhibice růstu kořene (IC) .....	50
Tabulka 6: Výsledky inhibice biocharů (kontaktní test), semichronický test na <i>Sinapis alba</i> L., sigmoidální funkce ( $\chi^2$ ), teplota experimentu: 22,5 °C, kontaktní čas: 72 hodin. .	51
Tabulka 7: Stanovení účinků biocharu 4073 (původního typu) na půdní flóru.....	54
Tabulka 8: Stanovení účinků biocharu 4073 (z úletu) na půdní flóru. ....	55
Tabulka 9: Stanovení účinků biocharu 4073 (původního typu) v písku.....	55
Tabulka 10: Stanovení účinků biocharu 4073 (z úletu) v písku .....	55
Tabulka 11: Testování ekotoxicity u různě připravených a redukovaných GO. ....	58
Tabulka 12: Souhrnné délky kořenů u testů fyto toxicity pro semena <i>Sinapis alba</i> L. ....	60
Tabulka 13: Souhrnné délky kořenů u testů fyto toxicity pro semena <i>Lactuca sativa</i> . ....	61
Tabulka 14: Souhrnné délky kořenů u testů fyto toxicity pro semena <i>Lepidium sativum</i> ....	61
Tabulka 15: Souhrnné délky kořenů u testů fyto toxicity pro semena <i>Raphanus sativus</i> . ...	61
Tabulka 16: Bioaktivita hybridních produktů testovaná na <i>E. Coli</i> . ....	68
Tabulka 17: Elementární spektrální mikroanalýza (EDS) produktů A-D, biocharu a birnessite. ....	78
Tabulka 18: Výsledky CHSK a NEL u ropných látek před a po sorbování biocharem. ....	84
Tabulka 19: Přehled kompozitů na bázi mědi z GO.....	86
Tabulka 20: Výsledky měření změny elektrického proudu při kontaktu s plynem. ....	101
Tabulka 21: Výsledky měření změny elektrického proudu při kontaktu s plynem .....	102
Tabulka 22: Výsledky měření změny elektrického proudu. ....	103
Tabulka 23: Určení dýchacích odporů (1) .....	105
Tabulka 24: Určení dýchacích odporů (2.) .....	106
Tabulka 25: Stanovení průniku aerosolu, a) Zkouška parafinovým olejem. ....	106
Tabulka 26: Stanovení průniku aerosolu, a) Zkouška chloridem sodným. ....	106
Tabulka 27: Typ kompozitu a jeho obsah v PDMS.....	112
Tabulka 28: Termická analýza kompozitu PDMS.....	115
Tabulka 29: Měření odporu u testovaných kompozitu. ....	121
Tabulka 30: Měření mechanický vlastnosti kompozitu PDMS - s Biocharem a s MWCNT. .....	127
Tabulka 31: Měření mechanických vlastností nanovláken PVB, bez a s kompozitem biochar a GO. ....	129

**Publikační činnost autora****a) Publikované články:**

- L. GEMBALOVÁ, K. KLOUDA, P. ROUPCOVÁ, J. RUSÍN, A. PRYSZCZ, M. WEISHEITELOVÁ. 2016. Biochar- ekologický produkt a jeho uplatnění v ochraně životního prostředí. In Sborník příspěvků z mezinárodní konference OO- Zdravotní záchranářství 2016. Ostrava. ISBN: 978-80-7385-171-2.
- P. ROUPCOVÁ, K. KLOUDA, J. PAVLOVSKÝ, M. WEISHEITELOVÁ. 2017. *Basic Phytotoxicity of carbon Foils Prepared by Oxidization of Graphite Combined with Fullerene, Fluorine Graphite and Biochar*, Asia-Pacific Engineering and Technology Conferences, DesTech. DOI:10.12783/dtetr/apetc2017/10880.
- P. ROUPCOVÁ, K. KLOUDA, J. PAVLOVSKÝ. 2016. *Příspěvek k monitorování ekotoxicity uhlíkatých nanočástic na bázi grafenu*. In Sborník příspěvků z XIV. mezinárodní konference BOZP 2016, Sepetná. ISBN:978-80-7385-175-0.
- P. ROUPCOVÁ, K. KLOUDA, L. GEMBALOVÁ, J. PAVLOVSKÝ. 2016. *Změna ekotoxicity u biocharu po jeho následném zpracování*. In Sborník příspěvků z XIV. mezinárodní konference BOZP 2016, Sepetná. ISBN:978-80-7385-175-0.
- P. ROUPCOVÁ, K. KLOUDA, P. LEPIK. 2016. *Testy fytoxicity-aplikace na fóliích na bázi grafenu (grafen oxidu)*. In Sborník příspěvků z mezinárodní konference PO 2016, Ostrava. ISBN:978-80-7385-177-4.
- R. FRIEDRICHOVÁ, K. KLOUDA, M. WEISHEITELOVÁ, P. ROUPCOVÁ. 2016. *Tepelná stabilita biocharu a jeho modifikovaných verzí*. In Sborník příspěvků z mezinárodní konference PO 2016, Ostrava. ISBN:978-80-7385-177-4.
- P. ROUPCOVÁ, H. KUBÁTOVÁ, K. KLOUDA, P. LEPIK. 2016. *Phytotoxicological tests-applications onto the foils based on graphene (graphene oxide)*. Transaction of the VŠB–TUO Safety Engineering Series. 2016 (2), DOI: 10.1515/tvsbses-2016-0011
- P. ROUPCOVÁ, K. KLOUDA, P. LEPIK, L. GEMBALOVÁ. 2016. *Exfoliace vrstevnatých sloučenin, renezanze kulového mletí*. In Sborník příspěvků z mezinárodní vědecké konference Aktuální otázky bezpečnosti práce. Štrbské pleso. 2016. ISBN:978-80-553-3006-8
- K. KLOUDA, P. ROUPCOVÁ, P. LEPIK, B. FILIPI. 2017. *Přípravy nanokompozitů kovů (oxidů) s grafen oxidem a biocharem*. Sborník konference Ochrana obyvatelstva 2017. ISBN: 978-80-7385-179-8.
- P. ROUPCOVÁ, K. KLOUDA. *Experimentální úskalí fytoxicity*. 2017. In Sborník konference BOZP 2017. ISBN: 978-80-7385-182-8



- K. KLOUDA, L. FRIŠHANSOVÁ, L. BEDNÁŘOVÁ, J. SLABOTÍNSKÝ, S. LICHOROBIEC, P. ROUPCOVÁ. 2017. *Návrh na zvýšení bezpečnosti při střelbě v kryté střelnici*. In Sborník konference BOZP 2017. ISBN: 978-80-7385-182-8.
- P. ROUPCOVÁ, K. KLOUDA, P. LEPIK, B. FILIPI. 2017. *Procesy exfoliace grafitů*. In SPEKTRUM. Ostrava 2017, 17 (1), s.21-26.
- P. ROUPCOVÁ, K. KLOUDA. 2017. *Hybrid compounds based on graphene oxide and their compounds with metals*. Nanocon2017.Tanger. ISBN: 978-80-87294-78-9.**
- P. ROUPCOVÁ, K. KLOUDA, R. FRIEDRICHOVÁ, M. WEISHEITELOVÁ, M. PERŤOCHOVÁ. 2017. *Biochar modification, Thermal Stability and Toxicity of Products Modification*. Transaction of the VŠB –TUO Safety Engineering Series. 2017 (2). DOI: 10.1515/tvsbses-2017-0012.**
- P. ROUPCOVÁ, K. KLOUDA, M. WEISHEITELOVÁ, B. FILIPI. 2017. *Příprava elektrodového materiálu na bázi biochar-MnOx, jeho morfologie, tepelná stabilita a fytotoxicita*. In: Sborník příspěvků z mezinárodní konference BTSM 2017.
- P. ROUPCOVÁ, K. KLOUDA, M. WEISHEITELOVÁ, B. FILIPI. 2018. *Testování vybraných vlastností připraveného elektrodového materiálu na bázi Biochar-MnOx*. Mladá věda ISSN: 1339-3189.

**b) Přijaté články:**

- P. ROUPCOVÁ, K. KLOUDA, M. WEISHEITELOVÁ, B. FILIPI. 2018. *Preparation of Materials Based on Biochar.MnOx, its Morphology, Thermal Stability and Phytotoxicity*. Transactions of the VSB – Technical University of Ostrava, Safety Engineering Series. ISSN:1805-3238.

**c) Články odeslané k přijetí:**

- L.FŘIŠHANSOVÁ, K. KLOUDA, K. LACH, S. LICHOROBIEC, P. ROUPCOVÁ. 2018. *The quantity, distribution and analysis of nano-and microparticles in gunshot residues during shooting at an indoor shooting range*. Journal of Occupational & Environmental Hygiene.**
- P. ROUPCOVÁ, K. KLOUDA, P. BRANDEBUROVÁ, T. MACKULAK. 2018. *Carbon family nanomaterials – Applications, Technologies and Toxicity*. Chemical papers.

**d) Přihlášené patenty:**

- Materiál na bázi biocharu a způsob jeho přípravy. PV 2016-555. Spolupůvodci: Firma AIVOTEC s. r. o., K. Klouda, P. Roupcová.